

纳米银粉在水溶液中的分散及粒径表征

秦海青^{a, b}, 刘文平^{a, b}, 林峰^{a, b}, 张振军^{a, b}, 张健伟^{a, b}, 雷晓旭^{a, b}

(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 a. 国家特种矿物材料工程技术研究中心; b. 广西超硬材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:利用直流电弧等离子体蒸发冷凝法制备纳米银粉,采用X射线衍射分析对纳米银粉的结构进行表征,采用纳米激光粒度仪研究不同超声分散工艺与不同离子类型的分散剂聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化氨、十二烷基硫酸钠对纳米银粉在水溶液中分散性能的影响,获得纳米银粉的最佳分散工艺与激光粒径分布,对比研究纳米银粉的激光粒径与透射电镜统计的粒径的差异。结果表明:纳米银颗粒为立方晶系多晶体,颗粒的结晶性良好;以十六烷基三甲基溴化氨为分散剂的效果最理想,最佳超声功率为600 W;当十六烷基三甲基溴化氨的质量浓度为0.5 g/L时,纳米银颗粒的分散稳定性较好;激光粒径反映的纳米颗粒的动态二次粒径略大于从透射电镜图像统计得到的粒径。

关键词:纳米银粉;分散剂;分散稳定性;粒径

中图分类号:TG146.3²

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2014)03-0044-05

Dispersion and Particle Size Analysis of Silver Nano-particles in Aqueous Medium

QIN Haiqing^{a, b}, LIU Wenping^{a, b}, LIN Feng^{a, b},
ZHANG Zhenjun^{a, b}, ZHANG Jianwei^{a, b}, LEI Xiaoxu^{a, b}

(a. National Engineering Research Center for Special Mineral Materials;

b. Guangxi Key Laboratory of Superhard Materials, China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co. Ltd., Guilin 541004, China)

Abstract: Silver nano-particles were prepared by direct current arc plasma evaporation method. The structure of silver nano-particles was analyzed by XRD. The effects of ultrasonic dispersion process and different dispersants including polyvinylpyrrolidone, cetyltrimethyl ammonium bromide and sodium dodecyl sulfate for dispersing performance of silver nano-particles aqueous suspensions were studied by laser nano-particle size instrument. The best dispersing process and laser particle size distribution were obtained. The difference of silver nano-particles between laser particle size and TEM statistics particle size was comparatively studied. The results show that the silver nano-particles belong to polycrystalline cubic crystal

system with good crystalline. The best dispersant is cetyltrimethyl ammonium bromide and the best ultrasonic power is 600 W. The dispersion stability of the sample is fine when the mass concentration of cetyltrimethyl ammonium bromide is 0.5 g/L. The laser particle size is a dynamic secondary particle size, which is little larger than the TEM statistics particle size.

Key words: silver nano-particles; dispersant; dispersion stability; particle size

纳米银粉以其特异的量子尺寸效应和表面效应,已经发展成为一种新兴的功能材料,具有广泛的应用价值。在电子浆料领域,在不降低浆料导电性的前提下,采用纳米银粉可以大幅度减少用银量,并降低烧结温度^[1-3]。在抗菌医药领域,纳米银颗粒更容易与病原微生物密切接触,从而发挥比微米银粉更大的生物效应,具有抗菌范围广、持续时间长等特点^[4]。徐光年等^[5]制备形状为球形、单分散、粒径约为5 nm的纳米银粒子,抗菌性能测试表明,当纳米银粒子的质量浓度为5 μg/mL时,对大肠杆菌的杀灭率达100%。近几年,由于具有价格低廉、可大面积制作柔性电路以及环保等优势,因此打印电子技术展现出巨大的潜力,用于打印的电子墨水成为研究热点。纳米银颗粒固含量(质量分数)为5%~40%的导电墨水可以在低温条件下形成具有高导电性的电子线路,目前已成为研究的重点^[6-7]。随着应用领域的不断扩展,纳米银粉的市场需求不断增加。在高纯度纳米银粉制备方面,目前较为公认的产业化方向仍然是气相蒸发冷凝法。气相蒸发冷凝法制备的纳米银粉具有纯度高、粒形好、易分散等特点,目前产业化生产应用最多的主要是高真空气相蒸发冷凝法^[8-10]。采用高真空气相蒸发冷凝法制备的纳米银粉,由于表面活性大,颗粒间极易产生软团聚,形成尺寸较大的软团聚体,从而影响纳米银粉及其衍生产品的开发和应用,因此关键技术在于如何解决颗粒之间的团聚问题,获得稳定的分散效果。目前对纳米银粉在甲苯和α-基松油醇等有机溶剂中的分散已有研究报道,但是大规模工业化应用会对环境带来有机化合物污染。而以水为分散溶剂,加入少量表面活性剂进行分散,既经济又环保^[11-12]。

收稿日期:2013-09-05,修回日期:2013-09-17。

基金项目:广西科学研究与技术开发计划(科技攻关与新产品试制)项目,编号:桂科攻11107003-8;广西科学研究与技术开发计划(科技成果转化与推广计划)项目,编号:桂科转1298009-15;广西科学研究与技术开发计划(科技创新能力与条件建设计划)项目,编号:桂科能1270010。

第一作者简介:秦海青(1979—),男,硕士,高级工程师,研究方向为纳米金属粉体的制备及应用。电话:0773-5636385,E-mail:qinhaiqing5218@163.com。

本文中采用直流电弧等离子体蒸发冷凝法制备纳米银粉,通过X射线衍射分析对纳米银粉的结构进行表征,采用纳米激光粒度仪研究不同超声分散工艺与不同离子类型的分散剂(聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化氨、十二烷基硫酸钠)对纳米银粉在水溶液中分散性能的影响,并获得纳米银粉的最佳分散工艺和激光粒径分布;采用透射电子显微镜观察最佳分散工艺获得的纳米银粉的形貌,并选取多张图像统计分析纳米银粉的粒径及粒径分布。

1 实验

1.1 结构表征

采用X射线衍射仪(D/max-2500V/PC型,日本理学公司,Cu靶,K α 单色辐射,管电压为40 kV,管电流为300 mA,扫描速率(连续扫描)为8 (°)/min,扫描范围为 $2\theta=20\sim 100^\circ$)对纳米银粉的结构进行测试,结构测试数据利用Jade软件进行分析。

1.2 在水溶液中的分散

分别称取一定量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十六烷基三甲基溴化氨(CTAB)和十二烷基硫酸钠(SDS)加入烧杯,再分别加入100 mL去离子水,采用超声波清洗器超声作用2~3 min使分散液混合均匀。称取0.05 g纳米银粉分别加入烧杯进行超声分散,此时水溶液中纳米银粉的质量浓度为0.5 g/L。

1.3 粒径测试

激光粒径测试:采用胶头滴管将最佳分散工艺制得的纳米银粉悬浮液滴入测试皿中,采用纳米激光粒度仪(Nanophox型,德国新帕泰克有限公司)进行粒径测试。

透射电镜粒径测试:取1~3滴最佳分散工艺制得的纳米银粉悬浮液,滴于镀碳支持膜上,干燥后,采用透射电镜(TEM,Tecna 20型,美国FEI公司)对分散样品的形貌、粒径进行观察,并选取多张图像利用美国Compix公司的Simple PCI软件对粉体的平均粒径进行测定。

2 结果与分析

2.1 结构分析

图1为直流电弧等离子体蒸发冷凝法制备的纳米银粉的X射线衍射(XRD)谱图。利用Jade软件分析XRD谱图,得到如下结果:1)纳米银粉的XRD图谱与单质银的JCPDS卡片(04-0783)完全吻合,说明纳米银粉为立方晶系多晶体,属于Fm $\bar{3}$ m(No.225)空间群;2)XRD谱图上出峰位置对应的 2θ 角度为38.118、44.300、64.442、77.400、81.541、97.883°,峰值尖锐,分别对应立方晶系银的(111)、(200)、(220)、

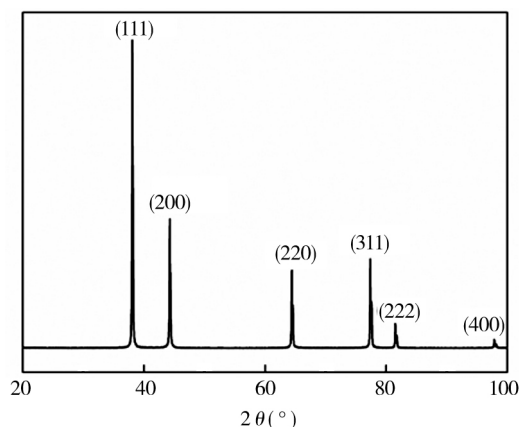


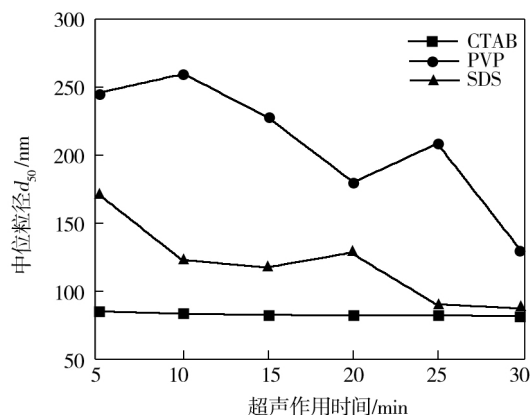
图1 纳米银粉的X射线衍射谱图

Fig. 1 XRD pattern of silver nano-particles

(311)、(222)、(400)晶面,表明纳米银颗粒的结晶良好。

2.2 分散剂对分散效果的影响

在以下条件下研究不同分散剂对纳米银粉分散效果的影响:超声波功率为600 W,分散介质为去离子水,Ag的质量浓度为0.5 g/L,CTAB、PVP、SDS的质量浓度均为0.5 g/L,粒度采用纳米激光粒度仪测定,结果如图2所示。可以看出,随着超声时间的延长,以PVP与SDS为分散剂时,纳米银颗粒的中位粒径 d_{50} (累积体积分数为50%时对应的颗粒粒径)逐渐减小;以CTAB为分散剂时,纳米银颗粒的中位粒径 d_{50} 基本无变化,且数值最小,说明CTAB的分散效果最好,SDS的次之,PVP的最差。这主要有2个方面的原因:1)纳米银粉的等电点在pH约为4,当分散液的pH小于等电点时,银粉表面带正电,易吸附阴离子;当介质的pH大于等电点时,银粉表面带负电,易吸附阳离子^[13]。本实验中采用的去离子水pH为5~7,CTAB分散剂属于阳离子表面活性剂,能很好地吸附在纳米银粉颗粒表面,阻碍分散开的纳米银粉颗粒再次团聚,因此分散效果最好;PVP与SDS分散剂分别属于中性表面活性剂和阴离子表面活性剂,均不



d_{50} —累积体积分数为50%时对应的颗粒粒径。

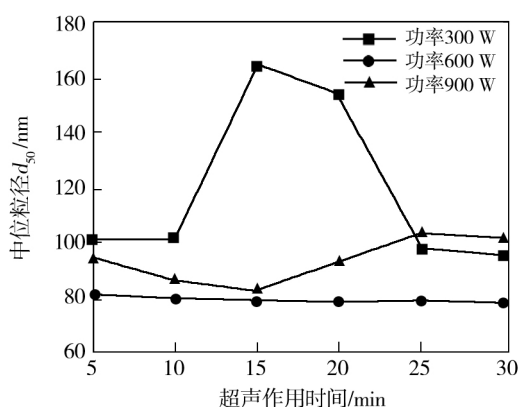
图2 分散剂对纳米银粉分散效果的影响

Fig. 2 Effect of different surfactants on dispersion property of silver nano-particles

能很好地吸附在分散开的纳米银粉颗粒表面, 颗粒容易形成二次团聚, 因此分散效果不如 CTAB。2) 在 CTAB 分散剂的质量浓度为 0.5 g/L 的水溶液中加入纳米银粉时, 银粉颗粒迅速沉降于烧杯底部, 在超声分散的过程中, 烧杯底部产生气泡, 气泡在向上逸出的过程中破裂, 产生一定的冲击力补充, 加速了纳米银粉团聚体的分散。

2.3 超声功率对分散效果的影响

超声波作用于液体时, 液体中每个气泡的破裂产生能量极大的冲击波(即空化效应), 很容易将纳米颗粒的这种软团聚体打开, 形成单独的纳米颗粒。在以下条件下研究不同超声功率及时间对纳米银粉分散效果的影响: 分散介质为去离子水, Ag 的质量浓度为 0.5 g/L, CTAB 的质量浓度为 0.5 g/L, 粒度采用纳米激光粒度仪测定, 结果如图 3 所示。可以看出, 超声波功率过大或者过小都不利于纳米颗粒分散到最佳状态。超声波功率为 300 W 时, 由于功率较小, 超声波产生的冲击力不够, 不利于将部分结合力较强的团聚体分散开, 因此造成测试样品的中位粒径 d_{50} 偏大, 且随着超声作用时间延长到 15、20 min 时, 部分分散开的颗粒再次团聚, 使测试得到的粒度变大。超声波功率为 900 W 时, 短时间内能将纳米颗粒很好地分散, 但是随着超声作用时间的延长, 加上超声波功率较大, 溶液振动加剧, 部分分散开的纳米颗粒又碰撞重新团聚, 使得粒径变大。上述分析表明, 600 W 的超声波功率最合适, 能很好地将纳米银粉分散至最佳状态, 且样品的中位粒径 d_{50} 不随超声作用时间的变化产生明显的波动。



d_{50} —累积体积分数为 50% 时对应的颗粒粒径。

图 3 超声波功率对纳米银粉分散效果的影响

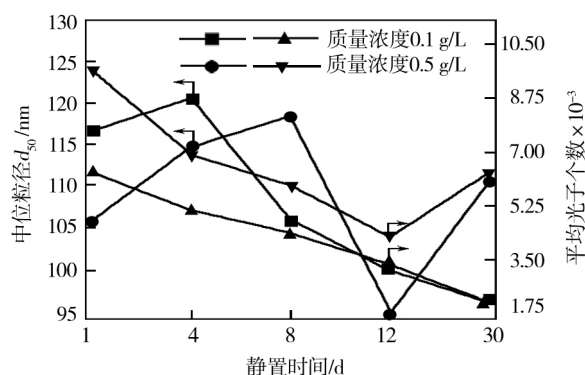
Fig. 3 Effect of different ultrasonic powers on dispersion property of silver nano-particles

2.4 十六烷基三甲基溴化氨含量对分散稳定性的影响

相关研究表明, 采用纳米激光粒度仪测试纳米颗粒的粒度时, 通过分析样品的中位粒径 d_{50} 及平均光子数的变化来研究纳米颗粒悬浮液的稳定性更加直

观可靠^[14]。本文中通过上述方法来研究纳米银粉悬浮水溶液的分散稳定性, 即通过中位粒径 d_{50} 的变化来直接获知样品的粒径变化, 通过平均光子数的变化来间接获知样品的悬浮颗粒数量变化。

在以下条件下研究 CTAB 含量对纳米银粉悬浮水溶液分散稳定性的影响: 分散介质为去离子水, Ag 的质量浓度为 0.5 g/L, 超声波功率为 600 W, 超声时间为 10 min, 结果如图 4 所示。可以看出, 样品静置前期, 无论 CTAB 的质量浓度为 0.1 g/L 还是 0.5 g/L 时, 随着样品静置时间的延长, 中位粒径 d_{50} 增大, 平均光子数逐渐减少, 主要原因是纳米银粉颗粒在水溶液中进行布朗运动, 小颗粒相互碰撞形成大颗粒, 悬浮液中的小颗粒数量减小, 颗粒粒径增大。样品静置后期, 不同的分散剂含量表现出不同的特点。当 CTAB 的质量浓度为 0.1 g/L 时, 随着样品静置时间的延长, 中位粒径 d_{50} 减小, 平均光子数逐渐减少, 主要原因是分散剂不能完全包覆在颗粒的表面, 导致小颗粒之间碰撞形成大颗粒而又不能快速分开, 当颗粒粒径达到一定数值后沉降到溶液底部, 悬浮液中剩下较小的颗粒, 而且数量不断减少, 导致中位粒径 d_{50} 变小, 平均光子数减少; 当 CTAB 的质量浓度为 0.5 g/L 时, 随着样品静置时间的延长, 中位粒径 d_{50} 先减小后增大, 平均光子数先减少后增加, 拐点同时出现在静置 12 d 后。主要原因是纳米银粉颗粒在水溶液中进行布朗运动, CTAB 分散剂的含量足够大时, 分散剂能够完全覆盖在颗粒的表面, 即使颗粒之间碰撞形成短暂的大颗粒而又能分开, 而且少量碰撞形成的短暂大颗粒在浮力的支撑下继续悬浮于溶液中, 或沉于底部后重新拆分为小颗粒再次悬浮。



d_{50} —累积体积分数为 50% 时对应的颗粒粒径。

图 4 十六烷基三甲基溴化氨含量对纳米银粉分散稳定性的影响

Fig. 4 Effect of cetyltrimethyl ammonium bromide content on dispersion stability of silver nano-particles

上述分析表明, 添加 CTAB 质量浓度为 0.5 g/L 的分散剂时, 样品具有较好的分散稳定性。从统计学的角度来看, 样品的中位粒径 d_{50} 和平均光子数在各自的平均值附近上下波动。

2.5 纳米银粉的激光粒径与透射电镜粒径比较

当水溶液中纳米银粉颗粒的质量浓度为 0.5 g/L 时,添加 CTAB 质量浓度为 0.5 g/L 的分散剂,使用超声波功率为 600 W,超声作用时间为 10 min 的分散工艺,均可获得稳定的纳米银粉悬浮水溶液。TEM 粒径测试与激光粒径测试的样品制作均采用上述方法。

图 5 为纳米银粉样品的 TEM 图像。可以看出,纳米银粉颗粒分散性较好,颗粒与颗粒之间随机地靠在一起,颗粒形状为近球形。选取多张 TEM 图像,利用 Simple PCI 软件统计分析得到的纳米银粉粒径分布如图 6 所示。可以看出,纳米银粉的粒径主要分布在 35~105 nm,平均粒径为 76 nm。

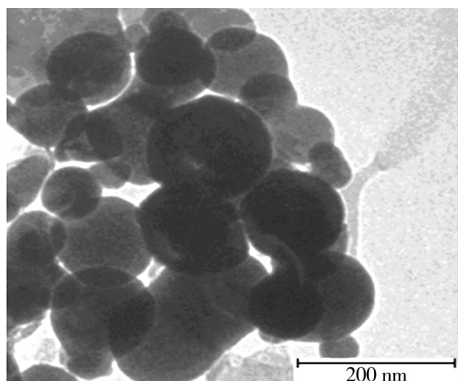


图 5 纳米银粉的透射电镜图像

Fig. 5 TEM image of silver nano-particles

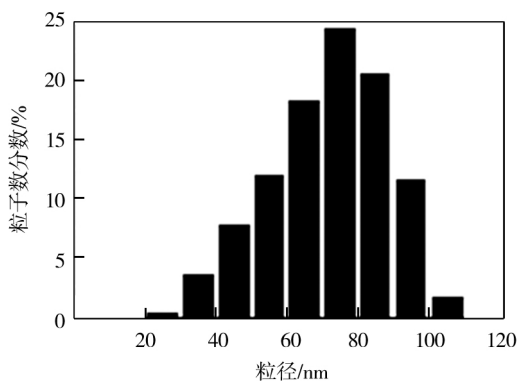
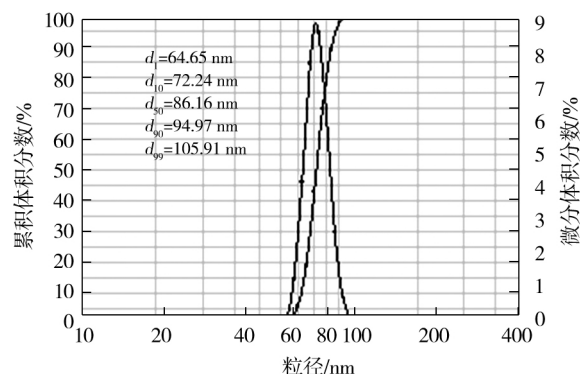


图 6 纳米银粉的统计粒径分布

Fig. 6 Statistics particle size distribution of silver nano-particles

图 7 所示为采用激光粒度仪测试纳米银粉样品的粒径分布。可以看出,悬浮在水溶液中的纳米银粉颗粒的粒径服从正态分布,且粒径分布范围较窄,累积粒径分布范围为 64.65~105.91 nm,样品的中位粒径 d_{50} 为 83.16 nm。通过对比分析可以发现,中位粒径 d_{50} 比 TEM 平均粒径略大,而且激光粒径分布比 TEM 表征的粒径分布窄,主要原因是激光粒度仪测试反映的是纳米颗粒在溶液中的动态二次颗粒粒径的统计值,TEM 呈现的是纳米颗粒的静态一次颗粒的统计值^[15]。

采用纳米激光粒度仪测试粒径的优点是便捷、快速、成本低廉,缺点是不能观察到纳米颗粒的形貌;采



$d_1, d_{10}, d_{50}, d_{90}, d_{99}$ 分别为累积体积分数为 1%、10%、50%、90%、99% 时对应的粒径。

图 7 纳米银粉的激光粒径分布

Fig. 7 Laser particle size distribution of silver nano-particles

用 TEM 法测试粒径的优点是可以观察到纳米颗粒的形貌,缺点是成本高,测试时间长。在产品质量检测或新产品研发过程中,可以根据实际需求选择使用纳米激光粒度仪或 TEM 对产品粒径进行表征。

3 结论

1) 直流电弧等离子体蒸发冷凝法制备的纳米银粉为立方晶系多晶体,颗粒的结晶良好。

2) 在制备纳米银颗粒悬浮水溶液的过程中,十六烷基三甲基溴化氨的分散效果最好,最佳超声波功率为 600 W,并且随着超声作用时间的变化,中位粒径基本无变化,超声波功率过大或过小均不能有效地将团聚颗粒分散。

3) 当纳米银粉在水溶液中的质量浓度为 0.5 g/L 时,添加质量浓度为 0.5 g/L 的十六烷基三甲基溴化氨分散剂,使用超声波功率为 600 W,超声作用时间为 5~30 min 的分散工艺均可以获得稳定的纳米银粉悬浮水溶液,样品的中位粒径 d_{50} 与平均光子数在其各自的平均值附近上下波动。

4) 透射电镜测试表明,采用直流电弧等离子体蒸发冷凝法制备的纳米银粉具有较好的球形度,激光粒度仪测试的粒径略大于从透射电镜图像统计分析得到的粒径。

本文中的研究结果有助于企业科学地建立纳米银粉的粒径表征制度,有助于纳米银粉抗菌医药产品的研发,为高固含量的纳米银水性油墨的开发提供了理论参考。

参考文献(References):

- [1] WANG Tao, CHEN Gang, WANG Yanping. Uniaxial ratcheting and fatigue behaviors of low-temperature sintered nano-scale silver paste at room and high temperatures[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527 (24): 6714–6722.

(下转第 55 页)

径分布范围窄; d_{90} 始终在15.00 μm 左右小幅波动;人参皂苷 Rg_1 的质量分数均为3.00%左右。假设以 d_{90} 为15.00 μm , 人参皂苷 Rg_1 的质量分数为3.00%作为产品的要求值,对各不同时间点取样所测得的粒度和含量进行 t 检验:

①粒度:标准偏差 $S=0.3297$, t 检验值 $t=0.297$, 查表可知,双侧检验置信系数 α 为0.05且自由度 f 为5时的 t 值 $t_{0.05,5}$ 为2.571,可见 $t < t_{0.05,5}$;

②人参皂苷 Rg_1 含量: $S=0.137$, $t=0.179$, 查表可知, 双侧检验 α 为0.05且 f 为5时的 t 值 $t_{0.05,5}$ 为2.571,可见 $t < t_{0.05,5}$ 。说明三七在用气流粉碎的过程中,不同时间点取样的粒度和含量的均匀性良好。

2)三七药材的最小药材细胞尺寸约为15 μm ,将三七粉碎至 d_{90} 小于15 μm , 可以实现对三七药材的全破壁处理。

3)中药超微粉是中药粗粉的延伸,但是不同于其他行业的超微粉体:①绝大多数的中药是天然动植物,组成成分复杂,包含各种小分子化学成分、大分子有机物(蛋白质、核酸、脂类和糖类)、无机物(水、盐、离子)和细胞后含物(代谢中间产物、废物和贮藏物质等);②中药的用药部位复杂,包括花、叶、根、茎、全株等多种部位,各种不同部位间其性质差异很大,从细胞层面,其由外到内的各层,例如木栓层、皮层、韧皮

部、形成层、木质部、射线等由不同种类细胞构成,其构成细胞如薄壁细胞、石细胞、导管、木纤维、木栓细胞等破壁性能是不同的;③各有效成分在不同部位或同一部位不同构造中的分布是不一样的,如丹参酮 A 主要分布在丹参木栓层^[5],丹参素和丹酚酸 B 则主要分布在去粗皮部分^[6];④不同品种中药材性质是不同的,如三七质硬,黄精质软而黏,黄芪纤维性强等。三七之外的其他品种中药超微粉的均匀性如何,还需要从不同超微粉碎技术、评价指标、按不同性质药材进一步研究。

参考文献(References):

- [1] 元英进,刘明言,董岸杰. 中药现代化生产及其关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 蔡光先,赵迪加,张水寒,等. 中药微粉粒度的评价初探[J]. 中成药, 2007, 29(5): 100-103.
- [3] 何煜,庄香久. 细胞级微粉碎与细胞级微粉中药技术 // 中国药学会. 中国药学会学术年会大会报告集[C], 2001: 914-918.
- [4] 毛春芹,陆兔林,叶定江. HPLC 法测定三七不同饮片中人参皂苷 Rg_1 含量[J]. 中成药, 2002, 24(12): 942-943.
- [5] 田桂武,解飞霞,岳喜典,等. 丹参酚酸 B 和丹参酮 A 在丹参根中的分布[J]. 中药研究与信息, 2005, 7(1): 11-17.
- [6] 赵希贤,赵鸣舒,陈玉婷,等. 丹参不同部位有效成分的分布[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011(20): 121-123.
- [7] 孟淑媛,吴海斌,吴松平,等. 超细银粉的制备及其导电性研究[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(7): 35-37.
- [8] 何发泉,李勇军. 银粉的用途和制备[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(3): 45-47.
- [9] KAO Zhenkai, CHEN Shihpin, LIN Jenglung. Low temperature synthesis of conductive silver tracks with polymer addition[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(6): 965-970.
- [10] KOSMALA A, WRIGHT R, ZHANG Q. Synthesis of silver nanoparticles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet Printing[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(3): 1075-1080.
- [11] 江成军,段志伟,张振忠,等. 不同表面活性剂对纳米银粉在乙醇中分散性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(4): 724-727.
- [12] GUNKO V M, KLYUEVA A V, LEVCHUK Y N, et al. Photon correlation spectroscopy investigations of proteins[J]. Advances in Colloid And Interface Science, 2003, 105(1): 201-328.
- [13] KOSMALA A, ZHANG Q, WRIGHT R, et al. Development of high concentrated aqueous silver nanofluid and inkjet printing on ceramic substrates[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2): 788-795.
- [14] SOHN J H, PHAM L Q, KANG H S. Preparation of conducting silver paste with Ag nanoparticle s prepared by e-beamirradiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(11): 1149-1153.
- [15] 张玉红,严彪. 银粉浆料的研究进展及发展趋势[J]. 金属功能材料, 2012, 19(5): 36-40.
- [16] 黄岳元,米钰,郭人民,等. TiO_2 -Ag 纳米抗菌材料[J]. 西北大学学报: 自然科学版, 2003, 33(5): 566-568.
- [17] 徐光年,乔学亮,邱小林,等. 单分散球形纳米银粒子的制备新方法及其抗菌性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(9): 1169-1672.
- [18] FADDOUL R, REVERDY-BRUAS N, BLAYO A. Inkjet printing of silver nano-suspensions on ceramic substrates -sintering temperature effect on electrical properties[J]. Microelectronic Engineering, 2013, 105: 31-39.
- [19] LEE C L, CHANG K C. Silver nanoplates as inkjet ink particles for metallization at a low baking temperature of 100 $^{\circ}\text{C}$ [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 381(1): 85-91.
- [20] 段志伟,张振忠,江成军,等. 直流电弧等离子体法制备超细 Ag 粉研究[J]. 铸造技术, 2007, 28(1): 23-26.

(上接第47页)