

球磨法对氧化铝镀银材料导电性能的影响

陈 勇¹, 宋晓琦¹, 熊航行¹, 杨诗雨¹, 熊 仪¹, 陈瑄琦¹, 朱 琼²

(1. 荆楚理工学院化工与药学院, 湖北 荆门 448000; 2. 武汉本心环保科技有限公司, 武汉 430074)

摘 要: 使用球磨法对氧化铝镀银材料进行改性, 最佳的工艺为: 氧化铝与玛瑙球的重量比为 20%, 球磨频率为 5.5 Hz, 球磨时间为 3 h, 最高导电率为 1887 S/cm, 比未球磨的提高 37 倍。通过红外光谱仪、X 射线衍射仪、热失重仪、偏光显微镜和悬浮测试了氧化铝镀银材料的性能, 结果表明: 球磨对氧化铝红外光谱没有影响, 镀银后氧化铝的红外吸收振动峰消失; X 射线衍射证明氧化铝镀银材料中有银的晶体峰出现, 没有其它杂质峰; 热失重表明镀银材料的残留变大, 耐热性能提高; 偏光显微镜显示球磨后氧化铝为片型结构, 大小分布均匀; 镀银材料悬浮溶液颜色较深, 能够悬浮于乙醇溶液中, 有望提高在聚合物复合材料中的分散性能。最后阐述了球磨使得氧化铝大颗粒被破碎以及颗粒被磨削这两种作用, 形成片, 增加了表面积和包银效率, 提高了颗粒之间导电网络的连接, 使得导电率变大的机理。该导电材料期望在电磁屏蔽、导电胶粘剂和抗菌复合材料等诸多领域都有广泛的应用前景。

关键词: 球磨法; 氧化铝; 镀银; 导电材料

中图分类号: TB383.1; O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)02-0029-07

The effect of ball milling on the conductivity of silver plated on the surface of alumina

CHEN Yong¹, SONG Xiaoqi¹, XIONG Hangxing¹, YANG Shiyu¹, XIONG Yi¹, CHEN Xuanqi¹, ZHU Qiong²

(1. College of Chemical Engineering and Pharmacy, Jingchu University of Technology, Jingmen448000, Hubei, China;

2. Hubei Benxin Environmental Protection Hi-tech Co.Ltd., Wuhan 430074, China)

Abstract: The conductivity of silver plated on the aluminum oxide, a kind of composite material, was modified by ball milling. The best process was as follows: the weight ratio of Al_2O_3 to agate ball was 20%, the ball milling frequency was 5.5 Hz, the ball milling time was 3 h. The highest conductivity increased 37 times after ball milling, reaching 1887 S/cm. The structure and properties were tested by infrared spectrometer, X-ray diffraction, thermogravimetric analyzer, polarizing microscope and suspension. The results showed that ball milling had no effect on the infrared spectrum of alumina, but the infrared absorption peaks belonging to alumina disappeared after silver plating. There were only silver crystal peaks in X-ray diffraction diagram of the composite material. As evidenced by thermogravimetric analysis, the residual of the composite material increased and heat resistance was improved. Polarizing microscope implied that the alumina after ball milling displayed a flake structure with uniform size distribution. The composite material could be suspended in ethanol, forming a dark suspension solution, a favorable profile which was expected to improve its dispersion performance in polymer. Finally, the effects of the ball milling on the composite material could be explained by two mechanisms, namely fragmentating large alumina particles and grinding small particles, resulting in the formation of flakes

收稿日期: 2022-07-20

基金项目: 湖北省教育厅科学研究项目(B2020198); 荆楚理工学院科研项目(ZD202106); 荆门市科技局项目(2018YFYB048); 荆楚理工学院大学生创新创业训练项目(KC2022033, KC2022036, KC2022037)

第一作者: 陈勇, 男, 博士, 讲师; 研究方向: 纳米、高分子复合、绿色化工和环境功能材料; E-mail: chenrong3089@126.com

which can increase surface area and silver coating efficiency and improve the conductivity of the material via increasing the connection of conductive network among the particles. The conductive composite material is expected to be useful in many fields such as electromagnetic shielding, conductive adhesive and antibacterial material.

Key words: ball milling; alumina; electroless silver plating; conductive materials

银导电材料具有优良的导电性^[1]、导热性^[2]以及在拉曼增强^[3]、生物^[4]、催化^[5]和传感器^[1]等方面有着许多潜在的应用而受到越来越多的重视^[6]。现存在的性能较好的导电胶的导电填料都是银粉,但是银粉价格昂贵,储量少,一般只能应用于国防和高科技等领域。氧化铝在地球储量丰富,其化学性质稳定、无毒无害,抗腐蚀性好,高温稳定性好,同时还具有良好的生物相容性,在许多领域都有应用。氧化铝可以作为填料用于集成电路封装中的环氧塑封料^[7],提高塑料和橡胶产品的抗老化性能^[8],改善涂料油漆的力学性能^[9],同时在食品加工^[10]、催化剂载体^[11]、精密铸造^[12]和薄膜生产^[13]等领域得到广泛的应用。氧化铝良好的性能使得其在新材料制备和纳米材料的研究中有十分重要的地位,可以用来制备核壳型复合粉体^[14],也可以作为硬模板用来制备纳米材料^[15]。氧化铝表面包银核壳复合粒子在导电领域受到越来越多的关注^[16]。银粉的比重较大,在树脂基体中容易发生沉降等现象影响复合材料的导电性能,所以选择低密度、微米级的氧化铝填料进行表面改性制备包银核壳复合粒子将有助于解决这个问题。

本课题组此前使用分散法制备 PMMA 微球,在其表面覆银得到 PMMA-Ag 微球^[17]。另外通过二氧化硅表面接枝硅烷偶联剂,进一步镀银制备 SiO₂-Ag 材料^[18]。本文使用球磨法,对氧化铝进行球磨改性,在其表面进行镀银,通过粒径的优化,获得最佳的 Al₂O₃-Ag 导电材料,通过红外光谱, X 射线衍射, 热失重仪, 偏光显微镜和悬浮测试 Al₂O₃-Ag 的物化性能,探讨 Al₂O₃ 球磨改性和镀银的机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化铝(Al₂O₃), γ 型, 分析纯, 北京化工厂; 硝酸银(AgNO₃), 分析纯, 天津北联精细化学品开发有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K-30)分析纯, 浙江茂源神华药业有限公司; 氨水(25%), 分析纯,

天津津东天正精细化学试剂厂; 葡萄糖, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 甲醛, 分析纯, 湖北奥生新材料科技有限公司; 氢氧化钠, 分析纯, 西陇科学股份有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津福晨化学试剂有限公司。

球磨机(SHQM-2L), 连云港春龙实验仪器有限公司; 四探针电阻率测试仪(RTS-8), 广州四探针科技公司; 激光粒度分布仪(BT-9300ST), 丹东百特仪器有限公司, X 射线衍射仪(X'Pert PRO), 荷兰 PANalytical 公司; 红外光谱仪(Nicolet iS50 型), 美国赛默飞世尔科技公司; 热失重仪(TGA-3), 瑞士梅特勒-托利多公司。偏光显微镜(57-XCD), 上海彼爱姆光学仪器制造有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 片形氧化铝(F-Al₂O₃)的制备

称取 10.0g 氧化铝与 50.0 g 玛瑙球混合, 放置到球磨罐中, 安装到球磨机上, 设置球磨机的频率为 5.0 Hz, 球磨时间为 1 h, 球磨完毕, 样品用蒸馏水抽滤洗涤, 然后放在真空烘箱中 60 °C 干燥 24 h, 得到 F-Al₂O₃。

1.2.2 片形氧化铝镀银材料(F-Al₂O₃)的制备

F-Al₂O₃ 未作表面处理, 直接镀银。称取 2.0 g F-Al₂O₃ 于 500 mL 的三口烧瓶中, 加入 60.0 g PVP-乙醇溶液(PVP 与乙醇质量比为 1:30), 超声分散均匀, 配制银氨溶液(40 mL, AgNO₃ 溶液+一定体积氨水), 加入到三口烧瓶中, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液将反应体系的 pH 值调节到 13.5。然后将反应体系移至水浴锅中加热, 控制温度为 30 °C, 调节转速为 400 r/min。再向恒压漏斗中加入葡萄糖溶液, 调节滴速控制在 1.5 滴/s, 使其缓慢的还原反应, 待葡萄糖溶液(一定体积)全部滴加完毕后, 继续滴加甲醛溶液(一定体积), 当甲醛溶液滴加完毕后, 停止反应, 进行离心, 样品用蒸馏水洗涤 3 次, 将得到的样品置于真空干燥箱中, 60 °C 干燥 24 h, 得到 F-Al₂O₃-Ag。

1.3 结构表征与性能测试

用四探针电阻率测试仪测试 F-Al₂O₃-Ag 样品的导电率, 称量 100 mg 左右样品, 在压片机上压

制(10 MPa, 5 min)成直径为 10 mm 的薄片, 采用相同的测试方法, 具有可比性。用激光粒度分布仪测试 Al_2O_3 的粒度, 称取一定量的样品, 加入到仪器中, 超声搅拌分散之后, 通过样品加入量来调整遮光率在 10%~20% 之间, 得到粒径分布的数据, 氧化铝的粒径使用 D_{50} 来表示^[9]。用溴化钾压片法在红外光谱仪上测试样品红外光谱图。将样品直接压片, 用 XRD 测试产物的 XRD 图谱(将样品直接压片测试, 测试过程选用 Cu 靶的 Ka 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描角度 $10^\circ\sim 90^\circ$, 步长 $0.017^\circ/\text{s}$)。用热失重仪测试样品的耐热性能, 称量 10 mg 样品,

在氮气保护下, 测试温度范围为 $30\sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将样品分散在乙醇溶液中, 然后取少量的溶液滴在载玻片表面, 待自然挥发干后, 使用偏光显微镜观察样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 样品制备的影响因素

2.1.1 Al_2O_3 /玛瑙球质量比对导电率和粒径的影响

图 1 为氧化铝与玛瑙球的比例对 F- Al_2O_3 -Ag 导电率的影响。

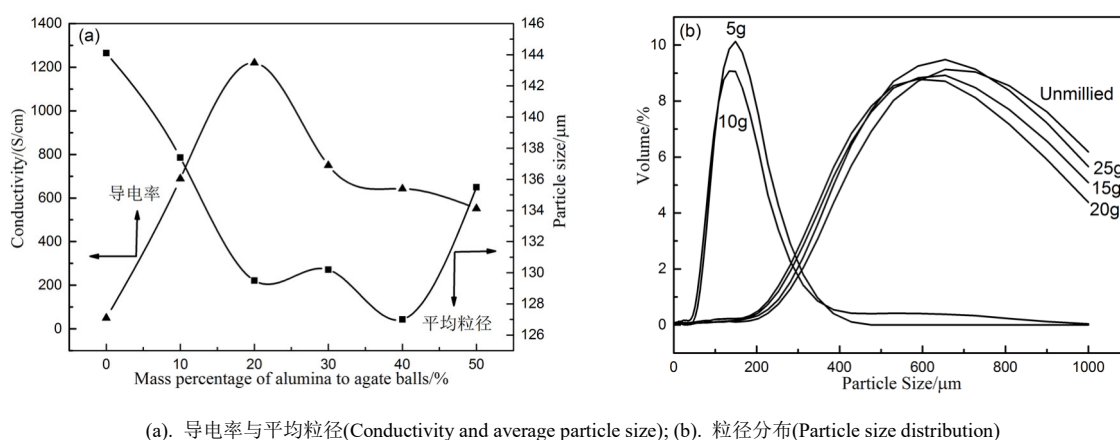


图 1 氧化铝与玛瑙球的比例对 F- Al_2O_3 -Ag 导电率和粒径的影响

Fig.1 Effect of the ratio of alumina to agate ball on the conductivity and particle size of F- Al_2O_3 -Ag

由图 1 可见, 随着 Al_2O_3 与玛瑙球质量比的增加, F- Al_2O_3 的平均粒径先减小后增大, 这是因为球磨机在旋转过程中, 通过玛瑙球与氧化铝的冲击和摩擦作用, 促使颗粒破碎, 在一定的比例的情况下, 球磨的效率最高; 但是随着氧化铝的增多, 球磨的效率下降, 所以颗粒的平均粒径先减小后增大。未球磨 Al_2O_3 的粒径为 $143.5\ \mu\text{m}$, 镀银后的 Al_2O_3 -Ag 的导电率为 $50\ \text{S}/\text{cm}$, 球磨可以降低 F- Al_2O_3 平均粒径, 提高 F- Al_2O_3 -Ag 的导电率, 随着 Al_2O_3 比例的增加, F- Al_2O_3 -Ag 的导电率先增加后减小, 20% 时导电性能最好, 导电率为 $1329\ \text{S}/\text{cm}$, 这是因为球磨减小了 Al_2O_3 平均粒径, 增加了 Al_2O_3 的比表面积, 使 Al_2O_3 表面能包覆更多的银, 但是进一步增加 Al_2O_3 的比例, 球磨的效率会降低, 粒径反而增大, 导电率会变小, 所以最佳的 Al_2O_3 /玛瑙球的比例为 20%。微米级氧化铝的硬度较低, 玛瑙球硬度为 7~7.5, 密度为 $2.65\ \text{g}/\text{cm}^3$, 具有高强度、高韧性、极高的耐磨性及耐化学腐蚀性等优良的物化性能。玛瑙已经在荧光材料、电子材料、贵金属、生物

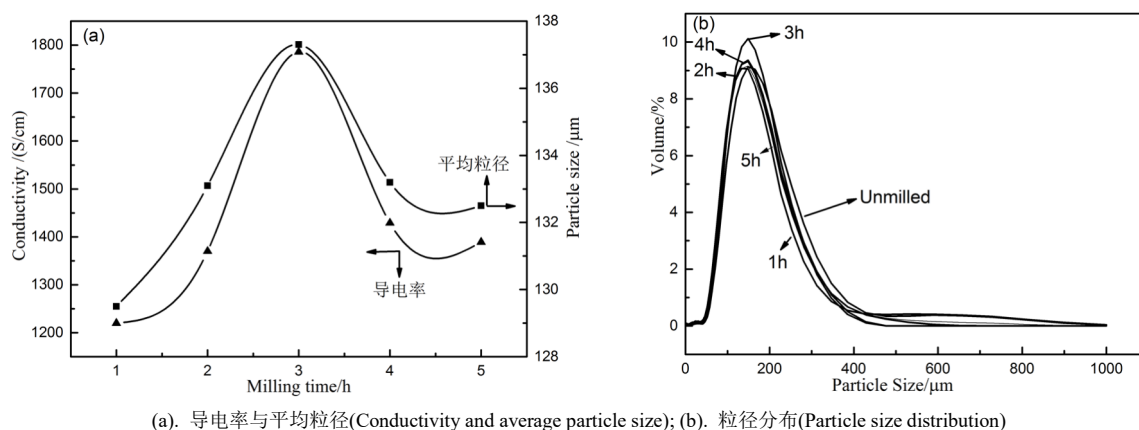
医药、精密化学等领域获得广泛的应用。

2.1.2 球磨时间对导电率和粒径的影响

图 2 为球磨时间对 Al_2O_3 -Ag 导电率的影响, 当 Al_2O_3 /玛瑙球的比例为 20% 时, 随着球磨时间的延长, F- Al_2O_3 平均粒径先上升后下降, 在 3 h 时, 平均粒径最大为 $137.4\ \mu\text{m}$, 球磨时间太短或太长, 得到 F- Al_2O_3 -Ag 的导电率都比 3 h 的小。随着球磨时间的增加, F- Al_2O_3 -Ag 的导电率先增加后减小, 球磨时间为 3 h 时, 导电率为 $1799\ \text{S}/\text{cm}$ 。这是由于随着时间的延长, F- Al_2O_3 粒子容易发生团聚现象, 这就导致镀银时银离子不能完全镀在 F- Al_2O_3 表面, 直径越小越容易出现这种现象, 所以最佳的球磨时间为 3 h。

2.1.3 球磨频率对导电率和粒径的影响

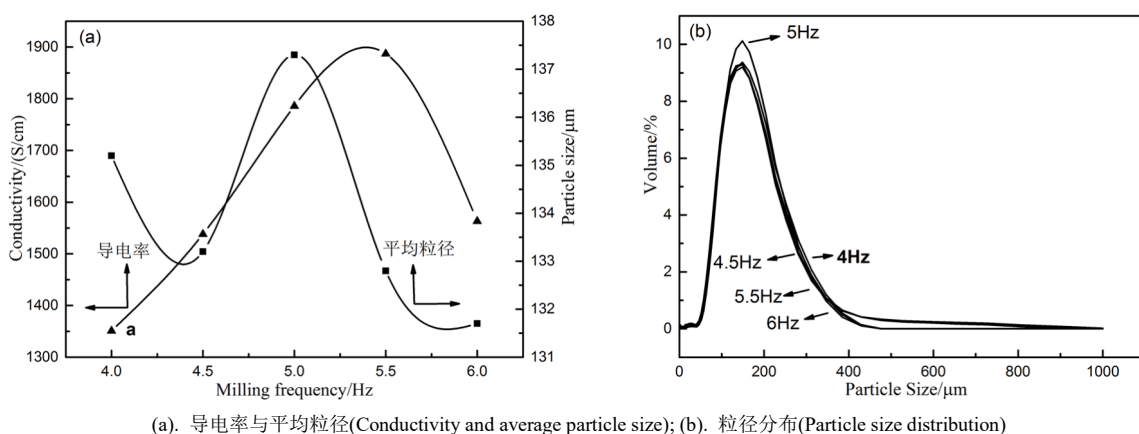
图 3 为球磨频率对 Al_2O_3 -Ag 导电率的影响, 当 Al_2O_3 /玛瑙球的比例为 20% 时, 球磨时间为 3 h, 随着球磨频率的增加, F- Al_2O_3 的平均粒径先下降后逐渐上升, 最后逐渐下降, F- Al_2O_3 -Ag 的导电率先增加后降低, 4.0 Hz 时导电率是 $1227\ \text{S}/\text{cm}$, 5.5 Hz



(a). 导电率与平均粒径(Conductivity and average particle size); (b). 粒径分布(Particle size distribution)

图 2 球磨时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 导电率和粒径的影响

Fig.2 Effect of milling time on the conductivity and particle size of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$



(a). 导电率与平均粒径(Conductivity and average particle size); (b). 粒径分布(Particle size distribution)

图 3 球磨频率对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 导电率和粒径的影响

Fig.3 Effect of milling frequency on the conductivity and particle size of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$

时导电率为 1887 S/cm, 继续增加频率, 导电率下降。从图中可以看出, 球磨频率在 5.5 Hz 时, 平均粒径为 132.8 μm, 随着频率增加达到 6.0 Hz 的时候, 由于 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 片形结构减少, 银离子在 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 表面还原的质量减少, 导电率降低, 所以最佳的频率为 5.5 Hz。

通过以上研究, 得到最佳的球磨工艺为: Al_2O_3 /玛瑙球重量比例为 20%, 球磨时间为 3 h, 球磨频率为 5.5 Hz, 此时的 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 平均粒径为 132.8 μm, $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 导电率为 1887 S/cm, 比未球磨的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 提高 37 倍。

2.2 样品表征

2.2.1 红外光谱分析

图 4 为样品的红外光谱图。从 Al_2O_3 和 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 的红外光谱图可以看出在 500~1000 cm^{-1} 范围内有一宽的吸收带, 这是氧化铝的特征吸收带^[20], 在 3100~3750 cm^{-1} 处也出现了氧化铝的吸收峰, 是因为水在分子表面通过羟基化形成 -OH 键振动引起

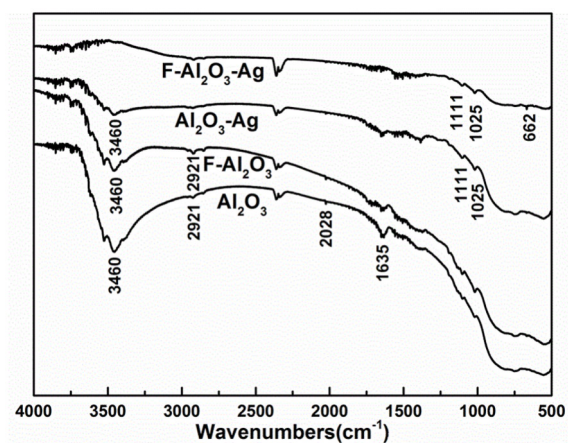


图 4 红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra

的, 球磨前后, Al_2O_3 的红外光谱峰基本一致。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 和 $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 图谱中, 3100~3750 cm^{-1} , 500~1000 cm^{-1} 范围内 Al_2O_3 的吸收峰强度不断减弱, 特别是 $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 完全看不到 Al_2O_3 的吸收振

动峰, 这就说明 Ag^+ 镀在了氧化铝表面, 且 $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 的效果比 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 较好, 说明球磨有利于 Ag^+ 镀在 Al_2O_3 的表面。红外光的穿透性较弱, 所以测试的是材料表面的物质结构, 证明了包覆后内核氧化铝材料红外光谱吸收信息消失。

2.2.2 X 射线衍射分析

图 5 为样品的 XRD 图。由图 5 可知, Al_2O_3 的主要衍射峰 2θ 值为 30.8° 、 45.8° 和 67.4° , $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰与 Al_2O_3 相同, 与氧化铝的主要标准卡片 (JCS PDS10-0425) 的衍射峰一致^[21], 这表明球磨法对 Al_2O_3 的晶体结构没有影响。从 $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 的衍射图谱看出, 出现新的衍射峰 2θ 值分别为 38.2° 、 44.4° 、 64.6° 、 77.6° 和 81.5° , 分别对应于面心立方晶格相银 (JCPSNQ04-0783) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 这证实了银纳米颗粒成功沉积到 Al_2O_3 表面, 没有其它杂质峰出现。如果只是银粉与氧化铝混合, 银粉的密度较大, 会沉降到底部, 在洗涤过滤过程中分离掉, 不会在产物中出现。综上所述, 所得粉体为氧化铝镀银材料。

2.2.3 热重分析

图 6 为样品的热重分析图。从室温测试到 600°C , 在温度为 200°C 之前, $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 的失重较为快速, 这一阶段的失重主要为自由水的挥发以及少量小分子有机物的挥发, 失重速率较快, 表面容易因升温速率过快而导致裂纹的产生。 $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 的起始分解温度为 366.62°C , Al_2O_3 的起始分解温度为 253.54°C , 提高了 113.08°C , 这一阶段的失重是由于结合水或羟基的进一步脱除、 Al_2O_3 的内部高分子有机助剂官能团的烧蚀所造成的。说明 Ag^+ 的加入使 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 的起始分解温度升高, 热稳定性提高, $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 的剩余率为 94.58% , 高于 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 的剩余率, 说明 Ag^+ 在高温下易与 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 分离, 表明该种材料在低温下有较好的性能。在 500°C 以后, 两者失重变慢, 此时全部的自由水以及结合水已经全部被脱除。

2.2.4 偏光显微镜测试

图 7 为样品的偏光显微镜测试图, a, b, c, d 为放大 100 倍的图片, a', b', c', d' 为放大 400 倍的图片。可以看出, a, a' 未经球磨的 Al_2O_3 颗粒规整度较好, 大小分布均匀。球磨后的 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒一部分变大, 一部分变小, 且形状各异, 可以推测出, Al_2O_3 从颗粒状变为了片状。从图 7(b) 和图 7(d) 可以看出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 球形较完整, 分散度高, 而

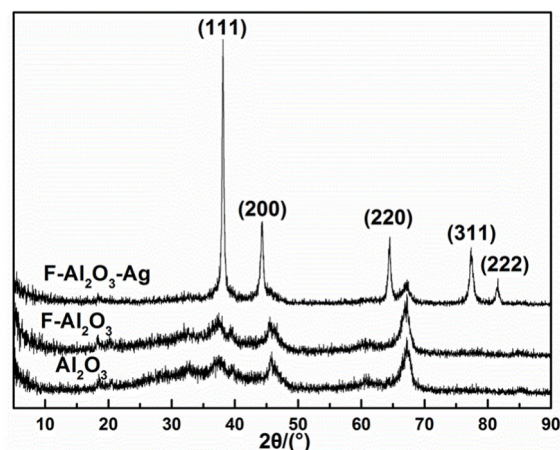


图 5 X 射线衍射图谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns

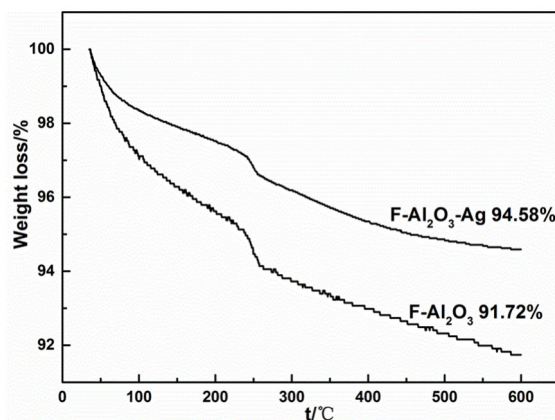


图 6 热重曲线

Fig.6 Thermogravimetric curve

$\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 呈现出不规则的形状, 且集中分布在一起。这是因为金属 Ag^+ 在 Al_2O_3 上有随机积累的趋势, 球磨后呈片状的 Al_2O_3 表面更容易涂覆 Ag^+ , 因此上图 d 中才会出现大片产品连在一起的现象。

通过样品的悬浮图测试。 Al_2O_3 和 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 不能悬浮在乙醇溶液中, 其沉降到液体底部, 溶液是透明的; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 和 $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 能悬浮在乙醇溶液中, 溶液呈灰褐色。这是因为氧化铝密度大, 为无机物, 不溶于乙醇; 而氧化铝镀银产品中含有 PVP, 能使镀银粉分散在乙醇中。而 $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 乙醇溶液颜色比 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 乙醇溶液颜色深, 是因为纳米银为黑色, $\text{F-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 中银的含量高, 说明球磨工艺有利于银镀覆在 Al_2O_3 的表面。

2.3 氧化铝球磨及镀银机理图

图 8 为氧化铝镀银材料的机理图。

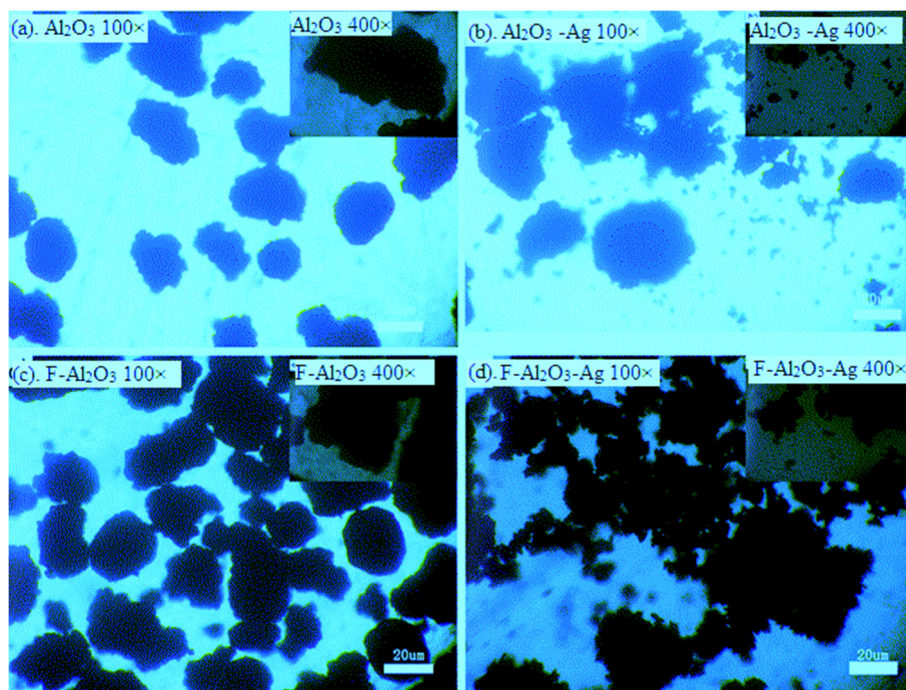
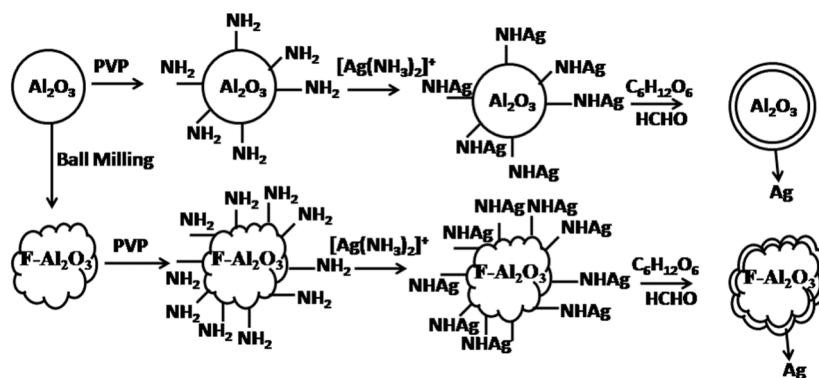
图 7 Al_2O_3 处理前后及其镀银产品偏光显微镜图Fig.7 Morphology of silver plated products before and after Al_2O_3 treatment

图 8 球磨及镀银的机理图

Fig.8 Mechanism diagram of ball milling and silver plating

球磨法是通过球磨机的转动或振动使玛瑙球对氧化铝进行强烈的撞击、研磨和搅拌，能明显降低反应活化能、细化晶粒、增强粉体活性、提高烧结能力、诱发低温化学反应，最终把粉末粉碎为微纳米级微粒的方法^[22]。 Al_2O_3 放入球磨机后，经过反复碰撞和碾碎，使得 Al_2O_3 平均粒径逐渐变小，随后 Al_2O_3 中表面产生一系列的键断裂，大颗粒被破碎，以及颗粒被磨削这两种作用，形成片型 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 。在对 Al_2O_3 镀银的过程中，以银氨溶液作为银源，PVP 为分散剂，葡萄糖和甲醛溶液为还原剂，先滴加葡萄糖溶液，再滴加甲醛溶液，调整滴加时间，可以控制银离子还原成单质银的速度。PVP 不仅能

够使 Al_2O_3 很好分散在乙醇中，同时也能作为偶联剂与氨水作用下使 Al_2O_3 表面带有 $-\text{NH}_2$ 基团，与 Ag 生成 Ag-NH 键，使得银离子能够附着在 Al_2O_3 表面^[23]。葡萄糖和甲醛都可以与银氨溶液发生化学反应，生成银单质。葡萄糖的还原性比较弱，银离子还原时银在 Al_2O_3 表面成核的速度较慢，使其在 Al_2O_3 的表面均匀成核，而尽量少发生银粒子自相成核形成银颗粒。总之片形结构的内核增加了氧化铝的表面积，提高了镀银的效率，同时也增加了导电粒子之间的导电网络的形成，提高了电子传输速度，有利于氧化铝镀银材料的导电性能提高。

3 结论

1) 制备条件实验表明,球磨法对氧化铝镀银材料的改性工艺为:氧化铝与玛瑙球的重量比为20%,球磨频率为5.5 Hz,球磨时间为3 h,最高导电率为1887 S/cm,比未球磨的提高37倍。 Al_2O_3 的平均粒径从143.5 μm 降到132.8 μm 。

2) 对样品的分析表明,红外图谱、X射线衍射图谱得出球磨并没有改变氧化铝的振动吸收峰和晶体结构,粒度分析可知氧化铝球磨后平均粒径变小,偏光显微镜图片上可以看出球磨后氧化铝从球形变为无规则的片状结构。球磨前后的氧化铝都容易沉降到乙醇溶液底部,F- Al_2O_3 -Ag可以悬浮在乙醇溶液中,比未球磨的 Al_2O_3 -Ag颜色更深一些。热重分析表明,F- Al_2O_3 -Ag比F- Al_2O_3 起始分解温度提高113.08 $^{\circ}\text{C}$ 。

3) 机理探讨认为,通过玛瑙球对氧化铝进行强烈的撞击、研磨和搅拌,使得氧化铝大颗粒被破碎,以及颗粒被磨削这两种作用,形成片型,增加了氧化铝的表面积,提高了氧化铝镀银的效率,同时片型结构有利于银的网络连接,氧化铝镀银材料的导电性能提高。

参考文献:

- [1] WIBOWO A F, HAN J W, KIM J H, et al. Highly stretchable and robust transparent conductive polymer composites for multifunctional healthcare monitoring[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2022, 23(1): 332-340.
- [2] HUI Y, LI L, ZHANG Y. Silver nanoparticle-based thermal interface materials with ultra-low thermal resistance for power electronics applications[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(11): 931-934.
- [3] LAPRESTA-FERNANDEZ A, ATHANASOPOULOU E N, SILVA P J, et al. Site-selective surface enhanced Raman scattering study of ligand exchange reactions on aggregated Ag nanocubes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 616: 110-120.
- [4] AHMADI S, FAZILATI M, MOUSAVI S M, et al. Anti-bacterial/fungal and anti-cancer performance of green synthesized Ag nanoparticles using summer savory extract[J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2020, 15(1): 363-380.
- [5] QINGM S, JIA Y W, TZOUKRAS N V, et al. Theoretical study on the mechanism, chemo- and enantio- selectivity of the Ag-vs. Rh-catalyzed intramolecular carbene transfer reaction of diazoacetamides[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(28): 18197-18208.
- [6] XIA Y N, YANG P D, SUN Y G, et al. One-di-mensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(15): 353-389.
- [7] YAKDOUMI F Z, HADJ-HAMOU A S. Effectiveness assessment of TiO_2 - Al_2O_3 nano-mixture as a filler material for improvement of packaging performance of PLA nano-composite films[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2020, 40(10): 848-858.
- [8] ROY K, SIKDAR D, PONGWISUTHIRUCHTE A, et al. Application of waste aluminum cans based nano alumina as reinforcing filler in natural rubber composites[J]. *Journal of material cycles and waste management*, 2022, 24(4): 1533-1541.
- [9] YI Y, LONG S, ZHANG R, et al. Influence of Al_2O_3 particles on the tribological properties of CoCrAlYTta coating produced by laser-induction hybrid cladding[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(14): 19434-19442.
- [10] MAINARDI J C, REZWAN K, MAAS M. Genipincross-linked chitosan/alginate/alumina nanocomposite gels for 3D bioprinting[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2022, 45(1): 171-185.
- [11] MAZUROVA K, GLOTOV A, KOTELEV M, et al. Natural aluminosilicate nanotubes loaded with RuCo as nanoreactors for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2022, 23(1): 17-30.
- [12] VKRA B, PNS C, UTG C, et al. High precision pulp-based sacrificial molds: A solution towards mass production of hollow ceramic spheres for deep sea applications[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(6): 8235-8244.
- [13] HUANG W Z, LIN F, TAO F T, et al. Fabrication of microporous polyamide selective layer on macroporous ceramic hollow fibers via direct interfacial polymerization for nanofiltration applications[J]. *Jouranl of Membrane Science*, 2022, 658(15): 1-12.
- [14] ZHANG P X, YAN H, SUN Y H. Microstructure, micro-hardness and corrosion resistance of laser cladding Al_2O_3 @Ni composite coating on 304 stainless steel[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(13): 1-16.