

聚甲基丙烯酸甲酯微球表面镀银的研究

陈勇^{1,2}, 谭晓明¹, 熊航行¹, 韩斌¹, 陈姝敏¹, 丁鹏¹, 龙景杰¹, 朱琼³

(1. 荆楚理工学院 化工与药学院, 湖北 荆门 448000; 2. 荆门化工绿色技术研究院, 湖北 荆门 448000;
3. 湖北本心环保科技股份有限公司, 湖北 武汉 430074)

摘要: 用分散聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球, 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂, 依次用葡萄糖和硼氢化钠还原银氨溶液, 在微球表面化学镀银, 得到表面覆银的 PMMA-Ag 微球, 对其进行了表征和分析。结果表明, 微球分散性好, 银层光滑致密, 粒径较均匀, 直径约 2 μm ; XRD 图谱显示无银以外的其它物相存在; 红外光谱显示银与 PMMA 微球的表面可能存在相互作用, 是银还原沉积的影响因素; 热重分析表明, PMMA-Ag 耐热性有所提高(26 $^{\circ}\text{C}$); 制备使用的硝酸银占 PMMA 微球质量分数为 55%时, 样品的导电率最大(330 S/cm)。

关键词: 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA); 微球; 银; 化学镀法; 导电粒子

中图分类号: TB383.1; O614.122 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)01-0037-06

Study on Silver Plating on the Surface of PMMA Microspheres

CHEN Yong^{1,2}, TAN Xiao-ming¹, XIONG Hang-xing¹, HAN Bing¹,
CHEN Shu-min¹, DING Peng¹, LONG Jing-jie¹, ZHU Qiong³

(1. College of Chemical Engineering and Pharmacy, Jingchu University of Technology, Jingmen 448000, Hubei, China;
2. Jingmen Green Chemical Technology Research Institute, Jingmen, 448000, Hubei, China;
3. Hubei Benxin Environmental Protection Hi-tech Co. Ltd., Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: Poly(methyl methacrylate)(PMMA) microspheres were prepared by dispersion polymerization. The silver plated PMMA/Ag microspheres were obtained by using PVP as a dispersant and glucose and sodium borohydride solution as a reduction reagent to reduce a silver ammonia solution. The results showed that silver plated microspheres had good dispersibility, and that the silver layer was smooth and dense, and that the particle size is uniform, and that the diameter was about 2 μm . XRD patterns showed that there was no other phase except silver. Infrared spectrum showed that silver might interact with the surface of PMMA microspheres, which was the impact factor of silver reduction deposition. TGA showed that PMMA-Ag had improved heat resistance (26 $^{\circ}\text{C}$). When the percentage of silver nitrate in PMMA microspheres was 55%, the sample had the highest conductivity (330 S/cm).

Key words: polymethyl methacrylate (PMMA); microsphere; silver; electroless plating method; conductive particles

聚合物金属复合材料由于具有密度低、硬度高、导电率高、价格低以及制备简单等优点, 在非线性和

光学材料^[1]、导电复合材料^[2]、电磁屏蔽^[3]、吸波材料^[4]、催化剂^[5]、电池^[6]和传感器^[7]等领域引起了极

收稿日期: 2019-07-08

基金项目: 荆楚理工学院引进人才启动项目(QDB201604)、湖北省教育厅科学研究项目(B2017250、Q20174303)、荆门市科技计划项目(2018YFYB048、2018YFYB052、2018ZDYF006)、湖北省大学生创新创业训练项目(201811336034、201811336036、202011336022、202011336023)、荆楚理工学院校级基金(QDB201705、QD201803)、湖北省自然科学基金(2018CFB304)、荆楚理工学院教育教学研究项目(JX2018-024)

第一作者: 陈勇, 博士, 讲师, 研究方向: 纳米材料、高分子复合材料、绿色化工和环境功能材料。Email: chenrong3089@126.com

大的关注^[8]。银是所有金属中导电率和导热率最高的材料,在很多导电复合材料中使用银作为导电填料。当银的添加量比较大(体积比 9%,质量比 36%)时,才能达到它的渗透阈值;如果采用聚合物金属复合材料,可以降低金属的用量和复合材料的密度,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球由于具有球形结构,具有比表面积大、粒径可控和表面有反应基团等优点,在生物医学材料^[9]、色谱填料^[10]、生物化学^[11]、标准计量^[12]、催化剂载体^[13]、信息技术^[14]和纳米有序结构的模板^[15]等领域都有广泛应用。已经报道使用不同的合成方法制备聚合物金属复合材料,例如物理结合法^[16]、金属离子络合法^[17]、化学金属沉积法^[18]、化学镀法^[19]等。在众多的方法中,化学镀法的镀层厚度非常均匀,可以在非金属(塑料、玻璃、陶瓷以及半导体等)表面进行,工艺设备简单,不需要电源及辅助电极,是工业领域广泛采用的方法。目前未见通过化学镀法制备 PMMA 微球表面镀银导电粒子的报道。

为此,本文采用分散聚合法制备 PMMA 微球。以 PVP 为分散剂,将硝酸银还原为银粒子分散在微球表面制备 PMMA-Ag 导电粒子,考察制备条件对 PMMA-Ag 微球性状的影响,通过偏光显微镜、FTIR、XRD 和 TGA 对 PMMA-Ag 导电粒子进行表征,探讨反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;甲醇,分析纯,天津市鑫宇精细化工有限公司;聚乙烯醇(PVA, 1799),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;氮气,武汉市天赐气体有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,上海凇恩科技发展有限公司;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;硝酸银(AgNO_3),分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司;氨水(25%),分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂;氢氧化钠,分析纯,西陇科学股份有限公司;葡萄糖,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硼氢化钠,分析纯,湖北鑫润德化工有限公司;无水乙醇,分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司。

红外光谱仪(Nicolet iS50 型),美国赛默飞世尔科技公司;X 射线衍射仪(XRD) (X'Pert PRO),荷

兰 PANalytical 公司;四探针电阻率测试仪(RTS-8),广州四探针科技公司;热失重仪(TGA-2),北京恒久科技公司。

1.2 PMMA 微球的制备

向带有回流冷凝装置的 250 mL 密闭的圆底三颈烧瓶中充氮气保护。预先称量 1.5 g PVA 和 50.0 mL 水在圆底烧瓶中搅拌(100 r/min)溶解,再加入 90.0 mL 甲醇。将 0.1 g AIBN 溶于 10.0 mL 甲醇中,装入到恒压滴定漏斗中;称取 10.0 g MMA 装入到另一只恒压滴定漏斗中。温度达到 70℃时,在氮气保护状态下开始同时滴加 MMA 和 AIBN 引发聚合反应,反应时间为 8 h。

产物用去离子水和甲醇分别洗涤 3 次,超声波清洗 5 min 后,2400 r/min 速度下离心 5 min。样品在 60℃真空干燥 12 h,得到 PMMA 微球。

1.3 PMMA 微球表面包银的制备

在 500 mL 塑料杯中加入 2.0 g PMMA 微球的粉末、2.0 g PVP 和 60 mL 无水乙醇,超声波震荡 5 min,使 PVP 溶解分散均匀。称取 2.0 g 硝酸银,配制成 30 mL 水溶液,加入塑料杯中;取 30 mL 氨水加入塑料杯中;再称取 2.5 g NaOH 配制成 40 mL 水溶液加入到塑料杯中。

称取葡萄糖 3.5 g,配制成 30 mL 水溶液,装入恒压滴定漏斗中;再称取 0.01 g NaBH_4 ,配制成 50 mL 水溶液,装入另一只恒压滴定漏斗中。先滴加葡萄糖溶液到 500 mL 塑料杯中,滴加完毕再滴加 NaBH_4 溶液到 500 mL 塑料杯中,控制滴加速度为 1 滴/秒,滴加完毕继续反应 15 min 后加入 50 mL 水,通过降低溶液的 pH 值和反应物的浓度从而中止化学反应,由于银离子自相成核结晶,塑料杯壁有少量银析出。得到的产物装入烧杯中,在 60℃的真空干燥箱中干燥 6 h,得到 PMMA-Ag 样品。

1.4 结构表征与性能测试

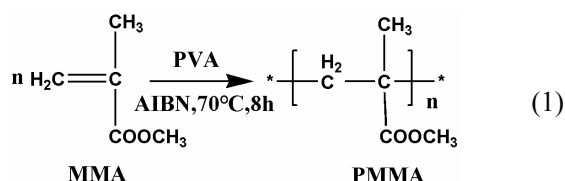
将产物分散在乙醇中,然后取少量的溶液滴在载玻片表面,待自然挥发干后,使用偏光显微镜观察样品形貌。用溴化钾压片法在红外光谱仪上测试样品红外光谱图。将 PMMA-Ag 样品直接压片,用 XRD 测试产物的 XRD 图谱(将样品直接压片测试,测试过程选用 Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 射线,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描角度 10~90°,步长 0.017°/s)。用热失重仪测试样品的耐热性能,称量 10 mg 左右样品,在氮气保护下,测试温度范围为 30~700℃,升温速率为 10℃/min。用四探针电阻率测试仪测试样品的导电率,称量 100 mg 左右样品,在压片机上

(压力为 10 MPa, 时间为 5 min) 压制成直径为 10 mm 的薄片。

2 结果与讨论

2.1 PMMA 微球的制备

MMA 聚合为 PMMA 的反应如式(1)所示。

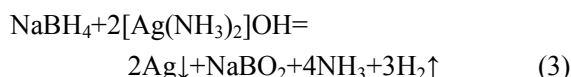
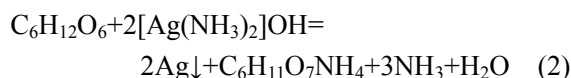


在反应过程中, PVA 为分散剂, AIBN 为引发剂, 在甲醇/水的混合溶液中引发 MMA 聚合反应, 由于分散聚合可以认为是沉淀聚合中的一种, 极性的甲醇/水分散介质可以溶解单体、分散剂和引发剂, 但对生成的低分子量的 PMMA 的溶解能力较小, 在反应开始前为均相反应体系, 引发聚合后, 生成的低分子量的 PMMA 从介质中沉淀出来, 随着反应的进行, 低分子量的 PMMA 聚集成小颗粒,

然后在分散剂的空间位阻作用下稳定地悬浮在分散介质中, 同时聚合场所从连续相转移到粒子相中, 聚合得到 PMMA 微球^[20]。根据产物质量与单体和引发剂质量比计算, 合成 PMMA 微球的产率为 90.7%。

2.2 PMMA 微球表面镀银的反应机理

向硝酸银溶液中加入过量氨水, 形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子, 该离子比较稳定, 是优良的镀银前体。PMMA 微球溶液中加入硝酸银溶液和氢氧化钠溶液后, 溶液颜色由白色变为深棕色; 滴加还原剂葡萄糖溶液和硼氢化钠溶液后, 颜色逐渐变浅, 变为银白色。在葡萄糖或硼氢化钠作用下, 银氨离子被还原为银:



还原析出的银在 PMMA 微球表面析出, 实现表面的化学镀银, PMMA-Ag 微球反应机理如图 1 所示。

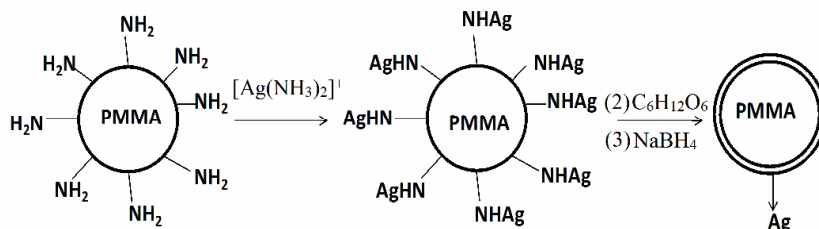


图 1 PMMA-Ag 微球反应机理

Fig.1 The reaction mechanism of PMMA-Ag microsphere

在对 PMMA 微球镀银的过程中, 以银氨溶液作为银源, PVP 为分散剂, 葡萄糖和硼氢化钠溶液为还原剂, 先滴加葡萄糖溶液, 再滴加硼氢化钠溶液, 调整滴加时间, 可以控制银离子还原成单质银的速度。PVP 不仅作为分散剂能够使 PMMA 微球很好分散在乙醇中, 同时也能作为偶联剂与氨水作用下使 PMMA 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 PMMA 微球表面。葡萄糖和硼氢化钠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, 银离子还原时银在微球表面成核的速度较慢, 使其在 PMMA 微球的表面均匀成核, 而尽量少发生银粒子自相成核形成银颗粒, 如果增加葡萄糖的用量, 而

延长反应时间, 对反应效率有很大影响, 时间过长反而会生成大量的银颗粒而损耗硝酸银; 后续补加的硼氢化钠的还原性较强, 能够保证溶液中所剩下的银离子都被还原成银, 提高 PMMA 表面镀银的产率。

2.3 制备样品的形貌

图 2 为样品的偏光显微镜图。

从图 2(a) 可以看出, 出通过分散聚合法制得的 PMMA 微球平均粒径约为 $2 \mu\text{m}$; 微球大小分布均匀, 表面光滑, 分散性较好。图 2(b) 显示 PMMA 表面已经包裹上了一层致密的银层使得样品不透光, 在偏光显微镜中显示为黑色; 表面包银之后, 银层有一定的厚度使得微球变大, 分散性较好。

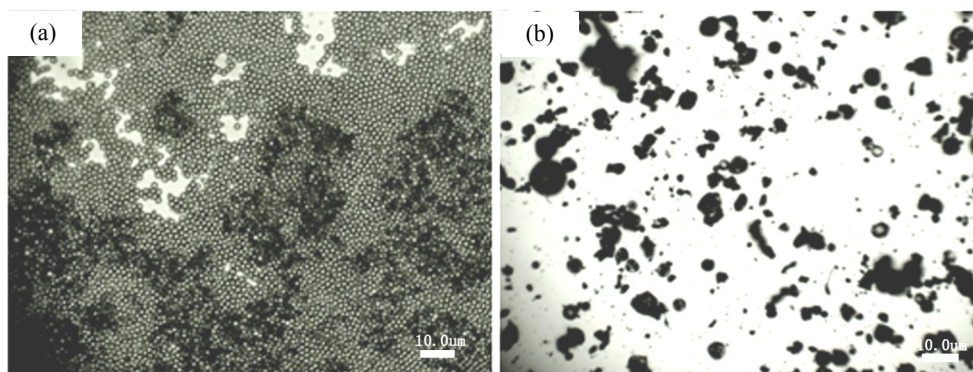


图 2 PMMA 微球(a)和表面包银 PMMA-Ag 样品(b)的偏光显微镜图

Fig.2 Polarized microscope image of (a) PMMA micro-sphere and (b) PMMA-Ag sample

2.4 红外光谱表征

图 3 为 PMMA 及 PMMA-Ag 样品红外光谱图。

根据 PMMA 的红外光谱(图 3), 在 1733 cm^{-1} 处为 C=O 基的振动吸收峰, 在 3309 cm^{-1} 处为羰基的伸缩振动的倍频吸收峰, 在 1193 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 处是 C-O 键反对称伸缩的振动吸收峰, 这些吸收峰可以清晰的说明 PMMA 中存在酯基(R-COO-R); 在 2909 cm^{-1} 处是-CH₃的反对称伸缩振动吸收峰, 在 2840 cm^{-1} 处是-CH₂的对称振动伸缩峰, 在 1426 cm^{-1} 处是-CH₂面内弯曲振动吸收峰, 上述的红外光谱图分析的结果与 PMMA 一致; 1653 cm^{-1} 处的吸收峰来源于 C=C 键, 这是由于在聚合过程中是有一部分自由基通过歧化中止的, 所以生成了很少的 C=C 键。

PMMA-Ag 的红外光谱中 1100 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 这说明银颗粒与 PVP、PMMA 微球之间存在一定的作用。对比 2 条曲线的各个峰的强度可以发现, 加入了银之后的吸收峰的强度减弱了很多。在 1733 cm^{-1} 处的 C=O 吸收峰和 1425 cm^{-1} 处的 C-N 吸收峰出现了明显的减弱。这是因为 PMMA 中的 C=O 键和 C-N 键与银离子形成配合物, 使得振动峰的强度减弱。推测在银颗粒生成的过程中, PVP 作为分散剂, 防止沉降和凝聚, 也促使纳米银颗粒均匀地分散在无水乙醇溶剂中; 同时, PVP 也作为偶联剂使 PMMA 微球表面功能化, 银离子与氨基能以共价键的形式结合在表面功能化后的 PMMA 微球表面, 并作为银颗粒的后续生长的核点。这一红外光谱特征可以印证反应机理的推测。

2.5 XRD 表征

图 4 为 PMMA-Ag 样品的 XRD 图。

PMMA-Ag 总共出现 5 个衍射峰(38.2° 、 44.3° 、 64.5° 、 77.4° 和 81.6°), 与标准晶态银卡片(JCPDS File

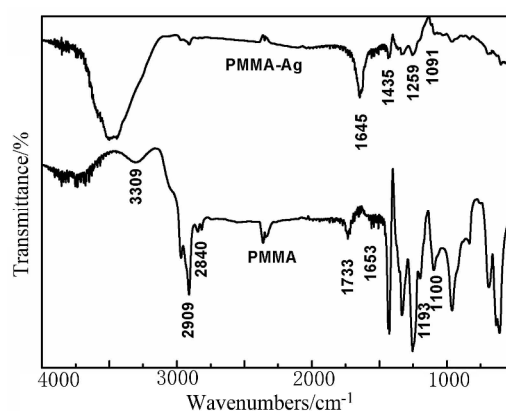


图 3 PMMA 与 PMMA-Ag 的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrum of PMMA and PMMA-Ag

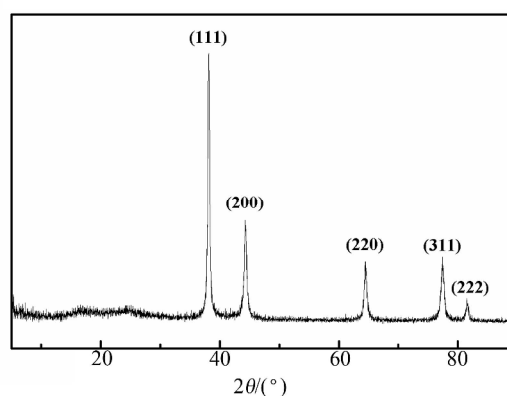


图 4 PMMA-Ag 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of PMMA-Ag

04-0783)的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的峰是一致的, 可确定表面的银呈面心立方晶体结构。XRD 图谱中未出现其它杂质的衍射峰, 尤其是未检出 Ag₂O 衍射峰, 表明无其他可检出物相存在。

2.6 硝酸银用量对 PMMA-Ag 导电率的影响

图 5 为硝酸银用量对 PMMA-Ag 导电率的影

响, 其中硝酸银质量分数($\omega(\text{AgNO}_3)$)表示硝酸银相对于 PMMA 微球的百分含量。

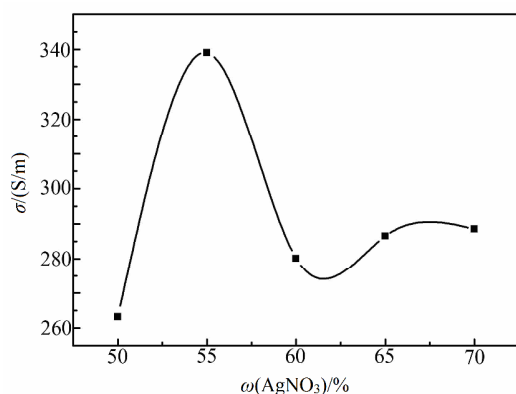


图 5 硝酸银用量对 PMMA-Ag 导电率的影响

Fig.5 Effect of AgNO_3 dosage on the conductivity of PMMA-Ag

由图 5 可以看出, 随着硝酸银的质量分数增加, PMMA-Ag 的导电率先增加后降低。当硝酸银用量为 55% 时, 导电率最大, 为 330 S/cm。这是因为 PMMA 微球表面经过 PVP 修饰之后, 表面带有 $-\text{NH}_2$ 官能团, 与银离子具有很好的络合作用, 再通过葡萄糖和硼氢化钠还原成 PMMA-Ag, 银层比较致密, 包裹的程度比较均匀, 导电率较好。当硝酸银的质量分数超过 55% 后, 由于硝酸银浓度过高, 过量的银发生银粒子自相成核反应, 生成小的颗粒, 沉降下来, 降低了 PMMA-Ag 的导电率。制备 PMMA 表面镀银粒子, 导电率越高越好, 该 PMMA-Ag 粒子能够作为导电填料替代银粉, 降低复合材料的密度, 提高复合材料的力学性能, 降低复合材料的成本。在电磁屏蔽、触摸屏、太阳能和抗菌材料具有潜在的应用前景。

2.7 热失重分析

图 6 为 2 种样品在氮气气氛的热重曲线。从图 6 可知, 在 248℃ 以前, PMMA 微球和 PMMA-Ag 的核壳复合粒子的失重都非常小, 2 种样品中的杂质和低分子物质都非常少。当温度高于 248℃ 时, PMMA 开始热分解, 并且速率逐步升高, PMMA 的含量随之减少; 到达 300℃ 时, PMMA 的失重速率开始变缓; 当温度到达 450℃ 时, PMMA 的失重速率变的非常低; 到达 500℃ 时, PMMA 的热分解结束, 产物残留 18%。PMMA-Ag 核壳复合粒子在 274℃ 之前失重非常小, 到达 300℃ 时开始出现明显的失重现象; 而到达 350℃ 时, 失重的速率开始变缓; 从 500℃ 开始, PMMA-Ag 复合粒子的失重速

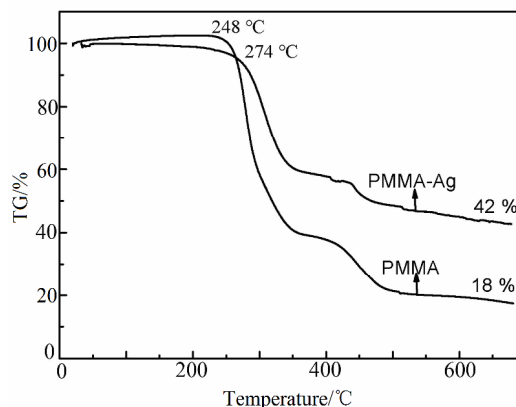


图 6 PMMA 与 PMMA-Ag($\omega(\text{AgNO}_3)=55\%$) 的热重曲线

Fig.6 Thermogravimetric (TG) curve of PMMA and PMMA-Ag ($\omega(\text{AgNO}_3)=55\%$)

率变得十分缓慢, 热分解结束, 产物残留 42%。综上所述, PMMA-Ag 核壳复合粒子体系中热分解后剩余的物质为 Ag 和未分解的有机物。对比 2 条热重曲线可以看出, 当 PMMA 微球表面包银之后, 其耐热温度提高 26℃, 耐热性能提高。

3 结论

1) 用 PVA 作为分散剂, AIBN 作为引发剂, 在甲醇和水的混合溶液中, 用分散聚合法制备得到直径为 2 μm , 大小分布均一, 表面光滑, 分散性较好的 PMMA 微球, 转化率可达 90.7%。微球具有官能团特性, 可作为模板进行表面改性镀银。

2) 以 PMMA 微球为核, PVP 为分散剂, 银氨溶液为银源, 依次使用葡萄糖和硼氢化钠还原, 在 PMMA 微球表面实现化学镀银, 得到 PMMA-Ag 导电粒子。所得到的微球表面银层致密, 分散性好。当硝酸银占 PMMA 微球的用量为 55% 时, PMMA-Ag 的导电率最大, 为 330 S/cm, 耐热温度为 274℃。这一材料具有在电磁屏蔽、触摸屏、太阳能电池、航空航天和抗菌材料等领域中可用作导电和抗菌粒子, 具有潜在应用前景。

参考文献:

- [1] VISWANATHAN A, THOMAS S. Tunable linear and non linear optical properties of GeSeSb chalcogenide glass with solute concentration and with silver doping[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 798: 424-430.
- [2] KIM J M, JANG K S, LEE S J. Electrically conductive polystyrene nanocomposites incorporated with aspect ratio-controlled silver nanowires[J]. Journal of applied

- polymer science, 2019, 136(36): 1-11.
- [3] KUMARAN R, ALAGAR M, DINESH KUMAR S, et al. Ag induced electromagnetic interference shielding of Ag-graphite/PVDF flexible nanocomposites thinfilms[J]. Applied physics letters, 2015, 107(11): 1-5.
- [4] SIM S B, PARK S W, SON J H, et al. A study on the electromagnetic wave shielding property of photosintered copper-silver composite films[J]. Thin solid films, 2019, 683: 144-149.
- [5] ROSTAMIVARTOONI A, MORADISAADATMAND A, BAGHERZADEH M, et al. Green synthesis of Ag/Fe₃O₄/ZrO₂ nanocomposite using aqueous Centaurea cyanus flower extract and its catalytic application for reduction of organic pollutants[J]. Iranian journal of catalysis, 2019, 9(1): 27-35.
- [6] KONG Y, MA Z, ZHENG D, et al. Space-confined strategy to stabilize the lithium storage in the graphene and silver nanoparticles (AgNPs@GO) composite anode of lithium metal batteries[J]. Materials letters, 2019, 251: 118-121.
- [7] CHANG K, LI M, ZHONG W, et al. A novel, stretchable, silver-coated polyolefin elastomer nanofiber membrane for strain sensor applications[J]. Journal of applied polymer science, 2019, 136(36): 47928.
- [8] CHEN Y, GUAN J G, TAN X M, et al. Study on factors influencing scale-up experiment of silver nanorods prepared by polyol method[J]. Precious metals, 2018, 39(4): 32-38.
陈勇, 官建国, 谭晓明, 等. 多元醇法制备银纳米棒的放大试验影响因素研究[J]. 贵金属, 2018, 39(4): 32-38.
- [9] ULLAH R S, WANG L, YU H, et al. Synthesis of polyphosphazene and preparation of microspheres from polyphosphazene blends with PMMA for drug combination therapy[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(1): 745-764.
- [10] YU B, XUE T, PANG L, et al. The effect of different porogens on porous PMMA microspheres by seed swelling polymerization and its application in high-performance liquid chromatography[J]. Materials, 2018, 11(5): 2-11.
- [11] DOU Y, ZHANG D, LIU H, et al. Polyethyleneimine grafting and cibacron blue F3GA modifying poly(methylmethacrylate) magnetic microspheres for protein adsorption[J]. Journal of chemical technology & biotechnology, 2018, 93(4): 994-1002.
- [12] CHOI K H, KANG D W, KIM K H, et al. Direct measurement of electrostatic interactions between poly (methyl methacrylate) microspheres with optical laser tweezers[J]. Soft matter, 2019, 15: 8051-8058.
- [13] ARANGODIAZ A, CECILIA J A, Santosgomez L D, et al. Characterization and performance in preferential oxidation of CO of CuO-CeO₂ catalysts synthesized using polymethyl methacrylate (PMMA) as template[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(34): 11254-11260.
- [14] CAI Y, LI Y, WANG L, et al. A facile synthesis of water-resistant CsPbBr₃ perovskite quantum dots loaded poly (methyl methacrylate) composite microspheres based on in situ polymerization[J]. Advanced optical materials, 2019, 7(22): 1-9.
- [15] ZHANG Y, YUE Q, ZAGHO M M, et al. Core-shell magnetic mesoporous silica microspheres with large mesopores for enzyme immobilization in biocatalysis[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(10): 356-363.
- [16] WANG P H, PAN C. Polymer-metal composite particles: Metal particles on poly(St-co-MAA) microspheres[J]. Journal of applied polymer science, 2015, 75(14): 1693-1698.
- [17] KASHIHARA K, UTO Y, NAKAJIMA T. Rapid in situ synthesis of polymer-metal nanocomposite films in several seconds using a CO₂ laser[J]. Scientific reports, 2018, 8(1): 14719.
- [18] SUBJALEARNDEE N, HEGEMANN D, AMBERG M, et al. Structural development of nanosilver on metal oxide nanofibrous membrane by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)[J]. Applied surface science, 2018, 452: 306-313.
- [19] LIU J B, DONG W, ZHAN P, et al. Synthesis of bimetallic nanoshells by an improved electroless plating method[J]. Langmuir, 2005, 21(5): 1683-1686.
- [20] KAWAGUCHI S, ITO K. Dispersion polymerization /polymer particles[M]. Springer Berlin Heidelberg, 2005: 299-328.