

## 表面活性剂对玻璃微珠镀银微观结构及性能影响

朱成俊<sup>1</sup>, 刘清文<sup>1</sup>, 王景<sup>2</sup>

(1. 河南工业职业技术学院 河南省材料成形装备智能技术工程研究中心, 河南 南阳 473000;

2. 武汉理工大学 机电工程学院, 武汉 430070)

**摘要:** 利用硅烷偶联剂 KH792 对小粒径玻璃微珠(GMs)表面进行修饰改性, 以葡萄糖为还原剂, 通过化学镀法制得玻璃微珠镀银(GMs@Ag)复合粒子, 探讨了不同类型表面活性剂对样品物相、微观结构、外观及电性能的影响。将该复合粒子作为导电填料, 制备柔性电磁屏蔽织物, 对样品的电磁屏蔽性能进行了测试。结果表明: 添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和阿拉伯树胶(AG)复合表面活性剂制备的 GMs@Ag 镀层致密、均匀、连续, 粉末电阻率值为  $12.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , 在其添加量为 70%, 在电磁波频率为 30~1500 MHz 下, 涂层的电磁屏蔽效能可达到 40 dB 以上, 有一定的应用前景。

**关键词:** 电磁屏蔽; 玻璃微珠; 镀银; 表面活性剂; 硅烷偶联剂; 微观结构; 性能

**中图分类号:** TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)01-0028-07

### Effect of surfactants on the microstructure and properties of silver coated glass beads

ZHU Chengjun<sup>1</sup>, LIU Qingwen<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>

(1. Henan Engineering Research Center of Intelligent Technology of Material Forming Equipment,

Henan Polytechnic Institute, Nanyang 473000, Henan, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** After surface-modified with silane coupling agent (KH792), small-sized glass microbeads (GMs) were coated with silver by using electroless plating technique with glucose as reducing agent to produce composite particles GMs@Ag. The effects of different surfactants on the phase, microstructure, appearance and electrical properties of the samples were investigated. The composite particles were used as conductive filler to prepare flexible electromagnetic shielding fabric, and the electromagnetic shielding performance was tested. The results show that when the composite surfactants of polyvinylpyrrolidone and acacia was added, the resulting GMs@Ag coating was compact, uniform and continuous with a powder resistivity of  $12.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . With 70% of the addition amount, the electromagnetic shielding efficiency of the coating could reach more than 40 dB, showing a potential for application in electromagnetic shielding field.

**Key words:** electromagnetic shielding; glass beads; silvering; surfactant; silane coupling agent; microstructure; property

5G 时代, 电子设备高速发展, 电磁屏蔽材料俨然已成为了电气器件的重要组成部分。导电填料作为一种重要的功能材料在电磁屏蔽领域发挥了重要作用。近些年, 具有核壳结构的复合导电粉以其导电性优异、可设计性强、经济性高等优势在电磁屏

蔽领域得到了广泛应用<sup>[1-2]</sup>。玻璃微珠(Glass microbeads, GMs)的主要成分为  $\text{SiO}_2$ , 具有低密度、低成本、超高稳定性等特征。近年来, 大量研究人员通过对 GMs 镀覆金属银来提升材料的导电性, 拓宽了其在电磁屏蔽领域的应用<sup>[3-5]</sup>。现阶段, 大粒

收稿日期: 2023-03-24

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目(232102220100); 河南省高等学校重点科研项目(21B510003); 南阳市科技计划项目(KJGG022)

第一作者: 朱成俊, 男, 硕士, 教授; 研究方向: 复合材料制备及机械工程; E-mail: zhu07270323@163.com

径、低银含量的银包玻璃微珠已在导电橡胶、导电塑料等领域得到了商业化应用，而随着电子器件向着小型化、轻量化的方向发展，下游市场对小粒径( $\leq 10 \mu\text{m}$ )、高银含量银包玻璃微珠需求迫切。现阶段，对于小粒径银包玻璃微珠在制备过程中亟需解决的问题有：1) 提升基材的表面活性，获得致密、连续的银层；2) 改善粉体颗粒的团聚问题；3) 提升基体与银层的结合力。

迄今为止，关于提升 GMs 基体表面活性已开展了大量研究工作，主要采用  $\text{SnCl}_2$  和  $\text{PdCl}_2$ <sup>[6]</sup>、多巴胺<sup>[7]</sup>、偶联剂<sup>[8]</sup>以及多酚修饰<sup>[9]</sup>等技术手段来提升基体表面活性。但传统  $\text{PdCl}_2$  活化法制备成本高、环境污染大；多巴胺表面修饰法工艺繁琐，不利于工程化应用；多酚修饰技术发展还不够成熟，并且也存在处理工艺复杂的问题，因此，硅烷偶联剂改性处理法以其工艺简便、成本低廉、普适性强的优势引起了业界研究者的广泛关注。闫家琦等<sup>[10]</sup>采用硅烷偶联剂 KH550 ( $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷)对  $\text{SiO}_2$  微珠进行了前处理，利用 KH550 带有的氨基官能团捕捉银离子，并将银离子吸附在微珠表面，制备了  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ ，制备样品银层均匀、致密，测试压电电阻值在  $157.67 \text{ m}\Omega$ ；李金龙等<sup>[11]</sup>运用硅烷偶联剂 KH580 ( $\gamma$ -巯丙基三乙氧基硅烷)对玻璃纤维表面进行改性，利用 KH580 带有的巯基与银离子发生配位反应从而将银离子吸附在基体表面，通过银的自催化作用，制备了高导电性的镀银玻璃纤维，并探讨了葡萄糖浓度、反应温度及反应时间对样品性能的影响。

硅烷偶联剂 KH792 (2-氨乙基-氨丙基三甲氧基硅烷)是一种双官能团硅烷，现有文献对 KH792 改性处理的研究鲜有报道。本文采用 KH792 对小粒径 GMs 进行表面改性处理，得到具有较高活性位点的 GMs。采用化学镀工艺制备  $\text{GMs}@Ag$ ，并在化学镀的过程中加入表面活性剂来调控金属银层的沉积速度、控制镀层形貌和改善粉体团聚。探讨不同表面活性剂对制备产物的微观结构及性能的影响，最后再将  $\text{GMs}@Ag$  作为导电填料，与水性聚氨酯树脂基体混合制备性能优异的电磁屏蔽涂层。

## 1 实验

### 1.1 材料及仪器

实验材料：玻璃微珠(平均粒径为  $6 \mu\text{m}$ )，购自河北溢磊矿业有限公司；高强度涤纶织物克重为

$175 \text{ g}/\text{m}^2$ ，厚度为  $250 \mu\text{m}$ ，抗拉强度为  $1128 \text{ N}$ ，购自吴江广其纺织有限公司。

实验试剂：硅烷偶联剂 KH792，东莞山一塑化有限公司；阿拉伯树胶(AG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、明胶、硝酸银、葡萄糖、氨水(25%)、氢氧化钠、无水乙醇，以上试剂均为分析纯。水性聚氨酯(固含量 38%)，烟台道成化学有限公司；增稠剂(UnicapTU35)，山东优索化工有限公司；消泡剂(BYK022)，广东力胜聚合物技术有限公司；实验用水为去离子水。

银氨溶液的配制：将  $7.0 \text{ g AgNO}_3$  溶解于  $320 \text{ mL}$  去离子水中，搅拌至  $\text{AgNO}_3$  完全溶解后，向溶液中滴加氨水，直至沉淀完全溶解至澄清后制得银氨溶液(氨水用量  $30 \text{ mL}$ ，总体积  $350 \text{ mL}$ )。根据实验需要逐次配制。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 GMs 的预处理

将 GMs 加入到浓度为  $40 \text{ g}/\text{L}$  的氢氧化钠溶液中，在室温下搅拌清洗  $20 \text{ min}$ ，清除 GMs 表面的油污和杂质，而后将碱洗后的 GMs 用去离子洗涤至 pH 值为 7，抽滤得到碱洗后的 GMs，将样品放置于烘箱中干燥( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $3 \text{ h}$ )，备用。

#### 1.2.2 GMs 的表面改性

改性溶液的配制：选用乙醇-水( $V_1/V_2=5/1$ )溶液作为反应介质，量取一定量的硅烷偶联剂 KH792 滴入溶液中，机械搅拌  $5 \text{ min}$  使其充分水解，KH792 的用量为 GMs 质量分数的 8%。

改性操作：将 GMs 放入改性液中，在反应温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下持续搅拌反应  $120 \text{ min}$ ，使得偶联剂 KH792 均匀包覆于 GMs 表面，改性结束后将样品用乙醇洗涤 3 次，抽滤得到改性后的 GMs 样品，将其放置于烘箱内干燥( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $6 \text{ h}$ )，待用。

#### 1.2.3 $\text{GMs}@Ag$ 的制备

称取  $10 \text{ g}$  改性 GMs 放置于盛有  $300 \text{ mL}$  去离子水的烧杯中，超声分散  $15 \text{ min}$ ；而后分别加入  $0.5 \text{ g}$  不同的表面活性剂(分别为明胶、SDBS、PVP 和 AG 的复合物( $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=1$ )共 3 种)，机械搅拌  $5 \text{ min}$ ，待表面活性剂完全溶解后开始镀银，镀银过程中继续保持机械搅拌。用氢氧化钠溶液调节镀液 pH 为  $11\sim 12$ ，以  $5 \text{ mL}/\text{min}$  速度滴加  $30 \text{ mL}$  银氨溶液后，同时滴加  $50 \text{ g}/\text{L}$  葡萄糖溶液( $10 \text{ mL}/\text{min}$ )和剩余的银氨溶液( $10 \text{ mL}/\text{min}$ )，反应时间约为  $40 \text{ min}$ ，银氨溶液总用量为  $350 \text{ mL}$ ，葡萄糖溶液总用量  $320 \text{ mL}$ ，待反应结束后将制备的样品依次用去离子

水和无水乙醇洗涤3次,置于100℃烘箱中干燥6h,制得GMs@Ag。

### 1.2.4 电磁屏蔽涂层的制备

GMs@Ag按照总量(涂层料)的70%(质量分数)添加,制备导电涂层。称取34.5g GMs@Ag加入到15g水性聚氨酯中,以450 r/min的转速搅拌20 min,搅拌过程中加入0.1g增稠剂和0.4g消泡剂,待用。清除高强度涤纶织物表面的灰尘及杂质,采用0.15 mm的刮刀将制备好的浆料涂覆于织物表面,控制涂层厚度为35 μm左右,将制备的涂层在120℃下烘干5 min。

### 1.3 性能表征

采用蔡司Gemini 300型扫描电子显微镜(SEM)对制备样品微观结构进行测试,样品经喷金处理,工作电压10 kV。

采用Smart Lab型X射线衍射仪(XRD)对样品物相结构进行表征,2θ范围:10°~90°。

利用同惠TH 2516型直流电阻测试仪测试样品的粉末电阻率,样品体积电阻率按照JB/T 13537-2018《电磁屏蔽用导电粉体体积电阻率测试方法》进行测试:将待测样品装填入容器中,使其加压后的高度在16 mm,平稳施加4 MPa压力。

采用德国耐驰TG-209 F1型热重分析仪对样品

的失重率进行分析,温度范围为室温~800℃,升温速率为10℃/min,氮气流速为20 mL/min。

采用赛默飞世尔Nicolet iS50型光谱仪对制备样品进行分子结构分析,KBr压片,扫描次数为32次,波长范围为4000~500 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

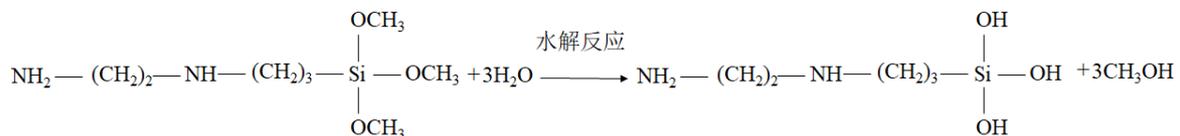
根据GB/T 3042-2013《平面型电磁屏蔽材料屏蔽效能测试方法》,采用法兰同轴法测量织物的屏蔽效能值,测试波段为30~1500 MHz,样品尺寸为8 cm×8 cm,将样品固定于法兰同轴装置中,采用30 MHz~1.5 GHz法兰同轴装置时,用力矩锥拧紧螺钉。

## 2 结果与讨论

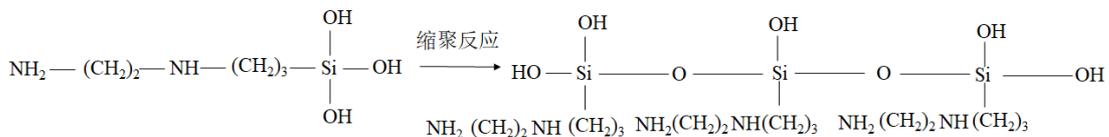
### 2.1 机理分析

#### 2.1.1 改性机理分析

硅烷偶联剂KH792是一种双官能团硅烷。KH792对GMs改性基本原理为:KH792中与硅相连的甲氧基水解生成硅羟基(Si-OH),硅羟基间发生脱水缩合反应形成低聚结构,这种低聚结构再与GMs表面的羟基基团反应生成共价键,最终使得氨基官能团嫁接到GMs表面,使表面达到较好的氨基化效果<sup>[2]</sup>。硅烷偶联剂KH792改性GMs机理如图1示意。



(a). 水解反应(Hydrolysis reaction)



(b). 缩聚反应(Condensation polymerization)

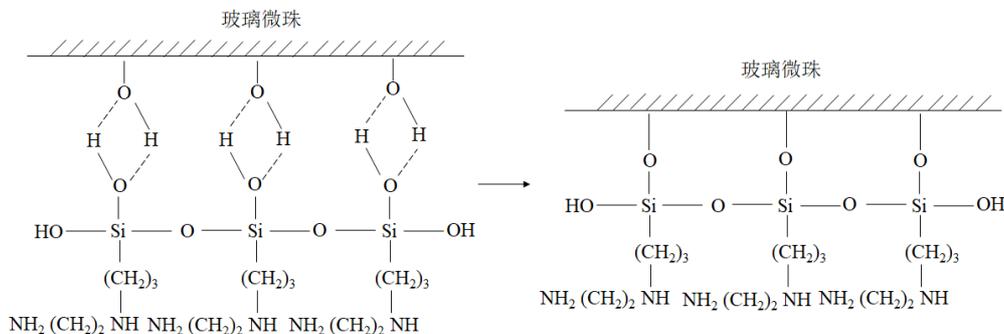


图1 硅烷偶联剂KH792改性GMs机理图

Fig.1 Mechanism diagram of GMs modified by silane coupling agent KH792

2.1.2 镀银机理分析

改性后的 GMs 表面接枝了大量双氨基官能团(-NH<sub>2</sub>, -NH-), 氨基官能团具有较高的活性, -NH<sub>2</sub> 中的氮原子提供孤对电子与金属银离子形成配位键, 增强了对溶液中银离子的络合吸附能力<sup>[13]</sup>。而后在镀液中葡萄糖还原剂的作用下, 将银离子还原为银颗粒沉积于 GMs 表面, 成为后续化学镀银的活性位点。随着反应的进行, 被葡萄糖还原出来的银在银颗粒周围进行生长, 最终在 GMs 表面形成一层连续、致密、均匀的银层<sup>[14]</sup>。GMs 的化学镀银过程简图如图 2 所示。

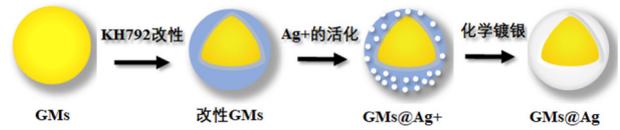
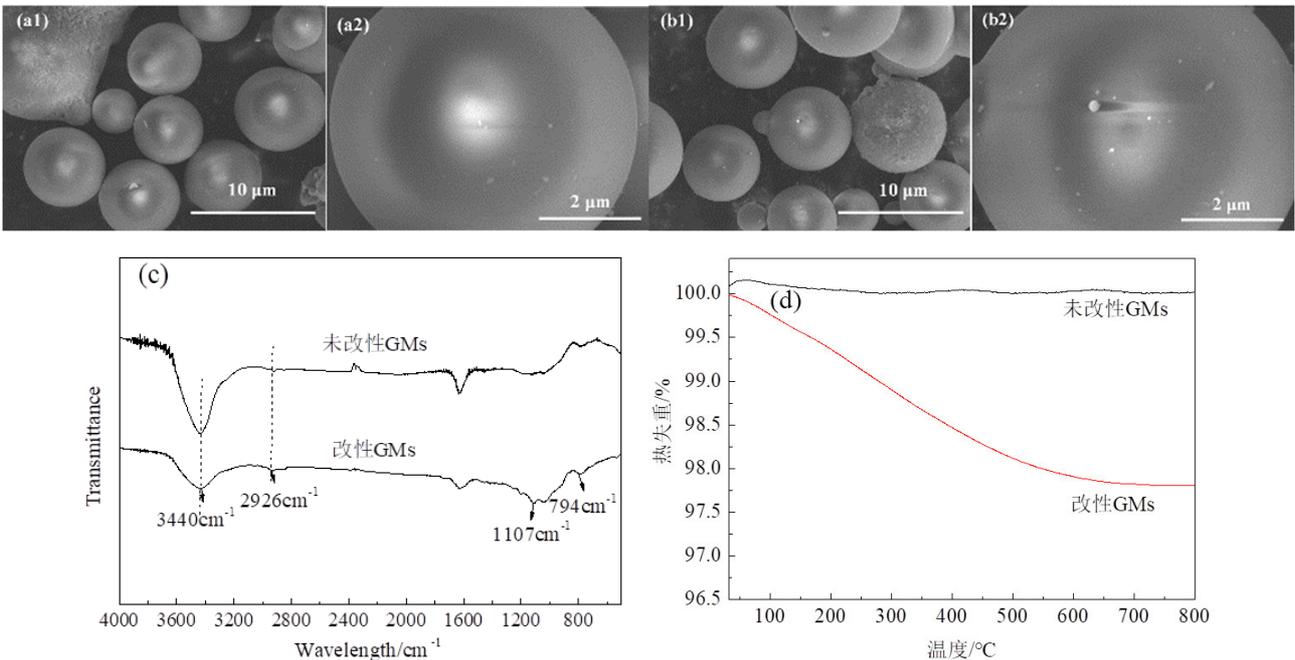


图 2 GMs 的化学镀银过程简图

Fig.2 Brief diagrams of the electroless silver plating process of GMs

2.2 改性 GMs 粉体的表征

利用 SEM 对改性前后的 GMs 进行了观测表征, 结果如图 3 所示。



(a1/a2). 未改性 GMs (Unmodified GMs); (b1/b2). 改性 GMs (Modified GMs); (c). 红外图谱(FTIR spectrogram); (d). 热重曲线(TG curve)

图 3 GMs 改性前后的 SEM 图像、FTIR 和 TG 表征

Fig.3 SEM images, FTIR and TG characterization of GMs before and after modification

由图 3 可知, 未经 KH792 改性处理的 GMs 表面光滑(图 3(a1)和图 3(a2)); 而经过改性后的 GMs 表面略有粗糙, 可见少量的沉积物, 但不是很明显, 这可能是由于 KH792 用量较少的缘故(图 3(b1)和图 3(b2))。为了进一步证实 GMs 表面成功被偶联剂修饰, 分别对改性前后的 GMs 进行了红外和热重分析测试(图 3(c)和图 3(d))。由图 3(c)可以看出, 794 和 1107 cm<sup>-1</sup> 处分别对应 SiO<sub>2</sub> 的 Si-O 不对称和对称伸缩振动峰, 这是因为 GMs 是一种无机化合物, 主要成分是 SiO<sub>2</sub>; GMs 在 3440 cm<sup>-1</sup> 附近的羟基(-OH) 特征吸收峰, 经过 KH792 改性处理后, 峰的强度有一定程度的减弱, 说明 GMs 粉体表面羟基含量有所减少, 这可能是因为偶联剂 KH792 与 GMs 表面

的羟基发生了水解反应所致。另外, 经 KH792 改性处理的 GMs 在 2926 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰强度有所增强, 这是因为 KH792 中含有大量的-CH<sub>2</sub>-基团<sup>[15]</sup>。图 3(d)为改性处理前后 GMs 的热重曲线图谱, 由图 3(d)可以看出, 在氮气气氛下, 由室温升温至 800 °C, 未经过偶联剂改性的 GMs 几乎不发生失重, 这是因为 GMs 本身是一种无机物, 主要成分为 SiO<sub>2</sub>, 具有良好的热稳定性; 但经过 KH792 改性后, 改性后 GMs 的失重率为 2.19%, 这可能是因为 GMs 表面沉积了少量的偶联剂, 而偶联剂是一种有机物, 在高温下会发生一定的热分解<sup>[15]</sup>。红外和热重数据充分证明了 KH792 成功对 GMs 进行了修饰。

## 2.3 表面活性剂对 GMs@Ag 粉体性能影响分析

### 2.3.1 物相分析

对改性 GMs 及添加不同表面活性剂制备 GMs@Ag 进行了 XRD 测试, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 改性 GMs 在  $2\theta=23.5^\circ$  左右出现了一个宽泛的衍射峰, 这表明玻璃微珠是无定型结构。添加不同表面活性剂制备 GMs@Ag 样品均出现了银的特征峰, 它们对应于银面心立方(fcc)的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)共 5 个面(JCPDS Card No.4-783), 未见其他杂质峰。

### 2.3.2 微观形貌及电性能分析

对不同样品进行了 SEM 测试观测, 结果如图 5 所示。

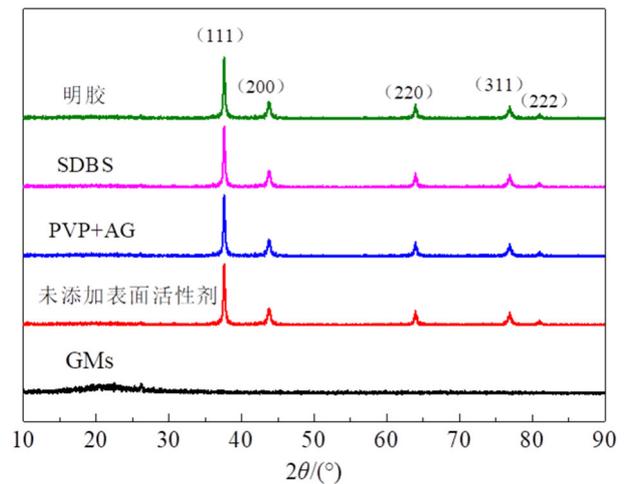
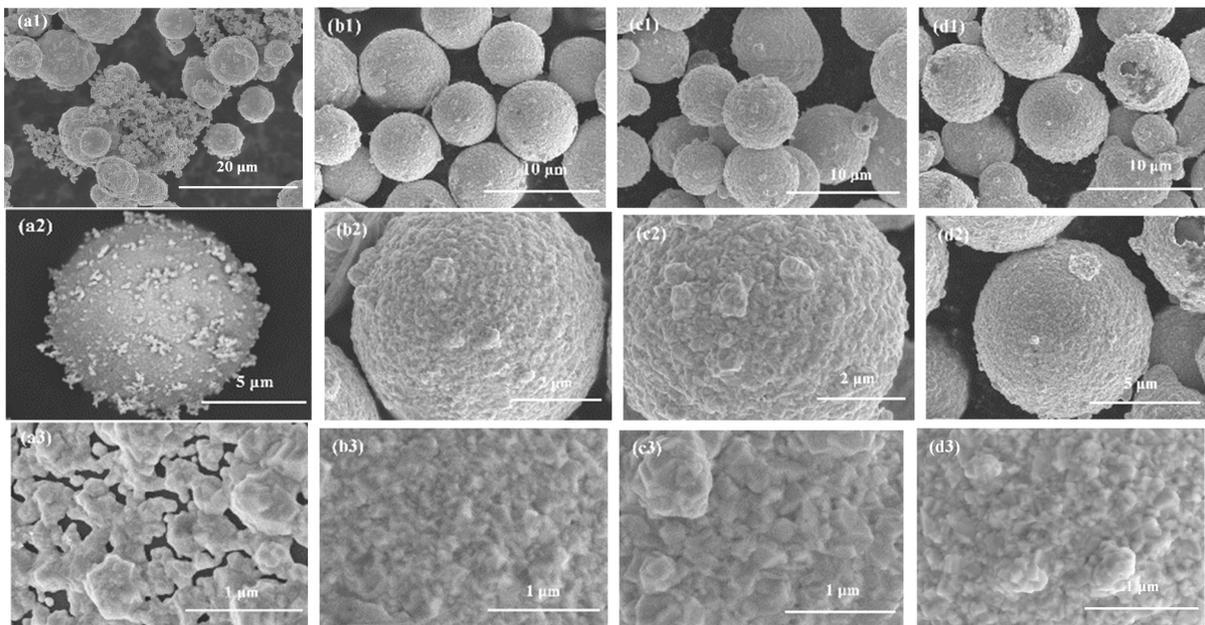


图 4 改性 GMs 和不同 GMs@Ag 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of different GMs@Ag and modified GMs



(a1~a3). 无表面活性剂(No surfactant); (b1~b3). AG+PVP(1:1); (c1~c3). SDBS; (d1~d3). 明胶(Gelatin)

图 5 添加不同表面活性剂制备 GMs@Ag 的形貌照片

Fig.5 The morphology of GMs@Ag prepared by adding different surfactants

由图 5 可以看出, 未添加表面活性剂, 样品团聚严重, 周围还存在大量游离的银单质(图 5(a1)), 表面有大量颗粒状凸起物, 银层粗糙、不连续(图 5(a2)~(a3)); 添加 AG 和 PVP(质量比为 1:1), 未见游离单质银的存在, 表面银层致密、光滑、连续、无漏镀(图 5(b1)~(b3)); 添加 SDBS, 银层表面粗糙, 存在一些大颗粒(图 5(c1)~(c3)); 添加明胶, 表面银层不光滑, 局部还存在漏镀现象(图 5(d1)~(d3)); 可见, 采用 AG 和 PVP 复合表面活性剂制备样品银层最佳。

分析认为, 未添加表面活性剂时, 由于 GMs 粉

体表面润湿性较差, 银颗粒难以在 GMs 表面铺展生长, 而是在银颗粒上进行叠加生长, 因此表面会存在一定漏镀和大量游离银单质; SDBS 属阴离子表面活性剂, 在水溶液中离解度稳定性差, 导致银层不平整<sup>[6]</sup>; 明胶属于混合型表面活性剂, 在弱酸性条件下羧基呈 -COOH, 但本实验镀液体系 pH=11~12, 在强碱性体系下, 明胶表面活性剂作用难以有效发挥<sup>[7]</sup>; 添加复合表面活性剂 AG 和 PVP, 由于 AG 和 PVP 均为非离子型表面活性剂, AG 为网状结构, PVP 为长链结构, 两种表面活性剂复配使用, 使得两种表面活性剂的分子链互相协同作用,

更易于在 GMs 表面形成胶束, 两种表面活性剂的空间位阻效应阻止了颗粒之间团聚。另外, 有文献报道, PVP 中的 C-N 和 C=O 配体对银离子 sp 轨道的贡献大于 -OH, 因此, PVP 还对银离子的形核具有一定的促进作用, 有利于镀银反应顺利进行<sup>[18-20]</sup>。

此外, 还对制备的样品进行了外观观察及电性能测试, 结果列于表 1。其中添加 PVP 和 AG 复合表面活性剂制备样品粉末电阻率值最低, 为  $12.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , 颜色最明亮, 为米白色; 而未添加表面活性剂制备样品粉末电阻率值最高, 为  $38.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , 同时颜色也是最暗的, 呈深灰色; 添加 SDBS 制备样品外观呈暗米黄色; 添加明胶制备样品呈浅灰色, 这说明了 GMs@Ag 外观与电阻率也存在一定的关联。通常, 当粉体外观颜色明亮时, 可能表面形成的银层的结晶性、致密性、连续性会更好, 因此粉体的电阻率也较低。

表 1 不同 GMs@Ag 外观颜色及粉末电阻率

Tab.1 The appearance color and powder resistivity of different GMs@Ag

GMs@Ag		
表面活性剂	颜色	电阻率/( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ )
未添加	深灰	38.3
PVP+AG	米白	12.4
SDBS	米黄	21.2
明胶	浅灰	27.6

## 2.4 涂层的电磁屏蔽性能分析

对制备涂层的电磁屏蔽性能进行了测试(见图 6)。由图 6 可知, 采用 AG 和 PVP 复合表面活性剂制备 GMs@Ag 为导电填料的涂层电磁屏蔽性能最佳, 在 30~1500 MHz 时, 屏蔽效能大于 40 dB。这是因为 GMs@Ag 材料本身的密度较低, 更容易浮于涂层的表面, 而表层导电型涂层主要以反射损耗为主来发挥其屏蔽效果, 因此涂层的电阻值直接决定了涂层的电磁屏蔽性能<sup>[10]</sup>。而对于涂层本身而言, 导电填料电性能的好坏又直接影响了涂层的导电性, 一方面采用 AG 和 PVP 制备的 GMs@Ag 粉体自身电阻较低, 另一方面粉体的分散性也较好, 更易于在涂层中形成良好的导电通路, 将填料的电性能充分发挥出来。

## 3 结论

1) 采用硅烷偶联剂 KH792 对玻璃微珠表面修饰改性, 提升基体表面活性, 以银氨溶液为银源,

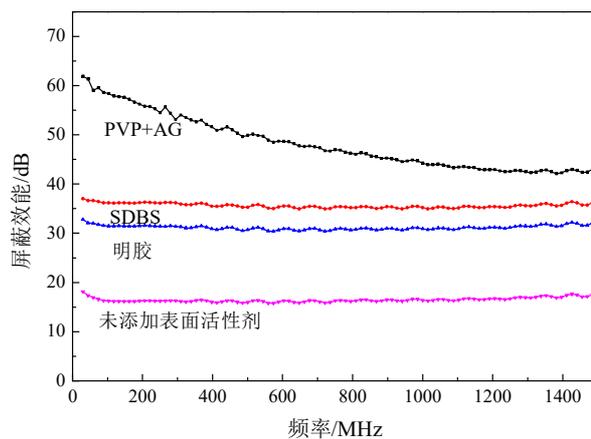


图 6 涂层的电磁屏蔽性能测试

Fig.6 Electromagnetic shielding performance test of the coating

葡萄糖为还原剂, 用化学镀工艺成功制备出了表面银层致密、均匀、连续的镀银玻璃微珠。

2) 采用不同类型表面活性剂制备样品, 其中以 AG 和 PVP 复合表面活性剂制备样品结构及性能最佳, 镀层表面无漏镀、分散性好、无游离银单质, 外观呈米白色, 粉末电阻率值在  $12.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。并且以该导电填料制备的电磁屏蔽涂层电磁屏蔽性能优异, 在 30~1500 MHz 时, 屏蔽效能大于 40 dB, 具有一定的应用前景。

## 参考文献:

- [1] 谢晨露, 张鲁鲁, 刘元军, 等. 导电填料在电磁屏蔽性能的研究与进展[J]. 纺织科学与工程学报, 2020, 37(3): 117-124.  
XIE C L, ZHANG L L, LIU Y J, et al. Research and progress of conductive fillers in electromagnetic shielding [J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2020, 37(3): 117-124.
- [2] 郝海娟. 镀银类导电粉体填料的应用领域和技术现状综述[J]. 化工新型材料, 2014, 42(1): 164-165.  
HAO H J. Application fields and technical status review of silver plated conductive powder fillers[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(1): 164-165.
- [3] 陈勇, 吴明阳, 谭晓明, 等. 二氧化硅表面化学镀银研究[J]. 贵金属, 2021, 42(4): 55-60.  
CHEN Y, WU M Y, TAN X M, et al. Study on electroless silver plating on silica surface[J]. Precious Metals, 2021, 42(4): 55-60.
- [4] 周瑞华, 罗永晋, 韩涛. 镀银空心玻璃微珠柔性导电膜的研制[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41 (11): 804-810.

- ZHOU R H, LUO Y J, HAN T. Development of flexible conductive film for hollow glass beads coated with silver[J]. *Electroplating and Finishing*, 2022, 41 (11): 804-810.
- [5] 李润源, 王帮武, 陈风波, 等. 多巴胺修饰法镀银玻璃微球的表征及其在导电硅橡胶中的应用[J]. *宇航材料工艺*, 2017(5): 7-15.
- LI R Y, WANG B W, CHEN F B, et al. Characterization of silver coated glass microspheres with dopamine modification and its application in conductive silicone rubber[J]. *Aerospace Materials Technology*, 2017(5): 7-15.
- [6] 谢斌, 严开祺, 张敬, 等. 空心玻璃微珠化学镀银研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(11): 28-32.
- XIE X, YAN K Q, ZHANG J, et al. Research progress of electroless silver plating on hollow glass beads[J]. *Electroplating and Finishing*, 2011, 30(11): 28-32.
- [7] 朱雁风, 徐盼盼, 程楚. 多巴胺改性空心玻璃微珠表面化学镀银工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41 (13): 929-933.
- ZHU Y F, XU P P, CHEN C. Electroless silver plating on dopamine-modified hollow glass beads[J]. *Electroplating and Finishing*, 2022, 41 (13): 929-933.
- [8] 朱国庆, 文力, 张辉. 空心玻璃微珠偶联化学镀银的研究[J]. *电镀与精饰*, 2012, 34(1): 5-8.
- ZHU G Q, WEN L, ZHANG H. Electroless silver plating on hollow glass beads[J]. *Electroplating and Finishing*, 2012, 34(1): 5-8.
- [9] 郝明正. 微纳米粒子的多酚表面修饰方法制备高导电复合材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- HAO M Z. Study on preparation of highly conductive composites by polyphenol surface modification of micro-nano particles[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [10] 闫家琦, 苏晓磊, 刘毅. 前处理方式对壳核型 Ag/SiO<sub>2</sub> 电磁屏蔽涂层的影响[J]. *表面技术*, 2021, 50(10): 169-175.
- YAN J Q, SU X L, LIU Y. Effect of pretreatment on core-shell Ag/SiO<sub>2</sub> electromagnetic shielding coating[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(10): 169-175.
- [11] 李金龙, 汪庆卫, 王宏志, 等. 巯基改性玻璃纤维化学镀银导电性的研究[J]. *功能材料*, 2020, 47(11): 11051.
- LI J L, WANG Q W, WANG H Z, et al. Study on electrical conductivity of electroless silver plating on glass fiber modified by sulfhydryl[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 47(11): 11051.
- [12] 陈冬, 张凤娥, 相金刚, 等. 氨基嫁接复合高岭土对含铜废水吸附性能研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2022, 34(2): 28-37.
- CHEN D, ZHANG F E, XIANG J G, et al. Adsorption properties of amino grafted kaolin on copper containing wastewater[J]. *Journal of Changzhou University (Natural Science Edition)*, 2022, 34(2): 28-37.
- [13] 游玉华. 氨基酸与银离子反应机理及氨基酸-银纳米微粒制备的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- YOU Y H. Study on the reaction mechanism of amino acid and silver ion and preparation of amino acid-silver nanoparticles [D]. Guiyang: Guizhou University, 2006.
- [14] ZUO R F, CHEN J Y, HAN Z H, et al. Electroless silver plating on modified fly ash particle surface[J] *Applied Surface Science*, 2020, 513: 145857.
- [15] 王绍辉, 徐曼, 罗潘, 等. 不同偶联剂对介孔分子筛 MCM4-1 的表面修饰及对 MCM4-1/环氧树脂性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(2): 249-258.
- WANG S H, XU M, LUO P, et al. Surface modification of mesoporous molecular sieve MCM4-1 with different coupling agents and their effects on the properties of MCM4-1/epoxy resin[J]. *Journal of Composite Materials*, 2016, 33(2): 249-258.
- [16] 唐显琴, 苏晓磊, 刘毅, 等. 表面活性剂对银包铝粉的微观结构及性能影响[J]. *电子元件与材料*, 2021, 40(8): 766-773.
- TANG X Q, SU X L, LIU Y, et al. Effect of surfactants on microstructure and properties of silver-coated aluminum powder[J]. *Electronic Components and Materials*, 2021, 40(8): 766-773.
- [17] 张浩, 陈武勇, 龚英, 等. 表面活性剂对在高碱性 pH 条件下明胶性质的影响[J]. *中国皮革*, 2011, 40(13): 21-24.
- ZHANG H, CHEN W Y, GONG Y, et al. Effect of surfactant on properties of gelatin under high alkaline pH[J]. *China Leather*, 2011, 40(13): 21-24.
- [18] WANG H S, QIAO X L, CHEN J G, et al. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94: 449-453.
- [19] LI Y F, GAN W P, ZHOU J, et al. Hydrothermal synthesis of silver nanoparticles in arabic gum aqueous solutions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015 (25): 2081-2086.
- [20] 李向果, 姚国佳, 马勇, 等. 表面活性剂对微米银粉的粒径与形貌的影响研究[J]. *电镀与精饰*, 2022, 44(5): 50.
- LI X G, YAO G J, MA Y, et al. Effect of surfactant on particle size and morphology of micron silver powder[J]. *Electroplating and Finishing*, 2022, 44(5): 50.