第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200973

蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球的制备及绝热性能

李方贤，杨椰榕，韦江雄，余其俊

(华南理工大学材料科学与工程学院，广州 510640)

摘　要：以正硅酸乙酯为硅源和聚苯乙烯球为牺牲模板，采用连续硬模板包裹法结合后续高温煅烧技术制备了蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球。通过表面电位分析、Fourier 变换红外光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气吸附–脱附、热常数分析等手段对制备得到的中空纳米 SiO_2 微球进行结构、微观形貌和性能表征，将蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球应用于丙烯酸酯隔热涂层中考察其绝热性能。研究表明：蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 形貌呈花瓣状，壳层间距在 20～290 nm，随着内核尺寸的增大，比表面积逐渐减小；蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球的热导率的范围在 0.0500～0.0650 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 之间，随着内核粒径的增加，热导率逐渐增大；中空纳米 SiO_2 可以有效降低涂层的热导率，当掺量为 8%时，热导率降低 70%以上；相比单壳层中空纳米 SiO_2，蛋黄–蛋壳结构中空纳米 SiO_2 能更有效降低涂层的热导率，具有更好的绝热性能。

关键词：聚苯乙烯球；硬模板；纳米二氧化硅微球；绝热性能
中图分类号：TU528.2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–2017–08
网络出版时间：2021–07–23



Preparation and Thermal Insulation Property of Yolk–shell Structure Hollow Silica Nanospheres

LI Fangxian, *YANG Yerong*, *WEI Jiangxiong*, *YU Qijun*
(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Yolk–shell structure hollow silica nanospheres were prepared with TEOS as a silica precursor and polystyrene sphere as a template by a continuous hard-template wrapping synthesis method and subsequent high temperature calcining. The structure, morphology and properties of the as-synthesized products were characterized by zeta potential analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, nitrogen adsorption–desorption isotherm and thermal conductivity analysis. The thermal insulation properties of acrylate coating with yolk–shell structure hollow silica nanospheres were investigated. The results show yolk–shell structure hollow silica nanospheres with 20–290 nm layer space have a petal-like morphology. The thermal conductivity is 0.0500–0.0650 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$, which increases with the increase of inner core particle size. The incorporation of yolk–shell structure hollow silica nanospheres into acrylate coating can effectively reduce the thermal conductivity of the coating, which can be reduced by more than 70% at the incorporation content of 8%. Compared to single shell hollow silica nanospheres, yolk–shell structure hollow silica nanospheres have a decreased thermal conductivity of the coating and a better thermal insulation performance.

Keywords: polystyrene sphere; hard-template; hollow silica nanospheres; thermal insulation properties

纳米孔结构材料由于其独特的孔结构和性能，成为当前新型保温绝热材料的重要发展方向。形成纳米孔结构材料的途径主要有[1]：采用溶胶–凝胶法在溶剂中合成三维网状结构，然后除去溶剂形成纳米孔结构，如 SiO_2 气凝胶材料，气孔率可达 90%以上，热导率低至 0.020 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，绝热性能优异，但目前气凝胶材料力学性能差、生产成本高，并未得到大规模的应用；通过模板法合成中空纳米球，

收稿日期：2020–12–28。　修订日期：2021–02–19。
基金项目：国家重点研发计划(2018YFD1101004-02)；广东省自然科学基金(2017A030313281)；国家自然科学基金(51972115)。
第一作者：李方贤(1979—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2020–12–28.　**Revised date:** 2021–02–19.
First author: LI Fangxian (1979–), male, Ph.D., Associate Researcher
E-mail: msfxli@scut.edu.cn

除去模板后形成中空纳米孔结构材料，该材料具有制备工艺简单、容重低、使用寿命长等优势[2]。中空纳米孔结构材料作为保温绝热的填充材料时，由于其内部存在气–固相界面传热，可以极大地提升材料的保温绝热性能。目前关于中空纳米材料研究较热门的是中空纳米 SiO_2 微球，主要有单壳层中空结构和双(多)壳层中空结构。单壳层中空纳米 SiO_2 微球的制备工艺较成熟，主要有硬模板法和软模板法，而中空球孔径、壳层厚度是影响绝热性能的关键参数[3]。与气凝胶相比，当前研究所获得的中空纳米 SiO_2 材料的热导率较大，与理论值具有一定差距，主要是由于中空纳米颗粒粒径一般都超过 100 nm，而理论计算表明颗粒粒径在低于 100 nm 时可以极大降低热导率，这就要求合成的模板粒径在 100 nm 以内，实验较难操控，并且成本大幅增加。与尺寸相近的单壳层中空球相比，双壳层中空球的具有比表面积更大、热稳定性高的优势，并且在壳层之间可以产生复发射和光子散射[4]。按结构形式，双壳层中空球一般分为紧密包裹型、蛋黄–蛋壳型和双环型 3 种结构[5]。由于金属氧化物易于控制生长，目前金属氧化物双层结构空心球研究比较多[6]，如 $CaCO_3$[7]、Cu_2O[8]、Co_3O_4[9]、SnO_2[10–11]、ZnO[12]、CeO[13]等。而非金属氧化物双壳层结构，特别是 SiO_2，由于反应条件控制较难，报道比较少。相比于其它两种双壳层结构，蛋黄–蛋壳型结构的反应条件更易调控，研究更为广泛。蛋黄–蛋壳结构具备有核壳结构和中空结构，可以控制壳层厚度、层间距、内径等结构参数来调控其性能[14]，目前开发的双层结构中空纳米 SiO_2 材料在吸附[4]、药物负载与缓释[15–16]、光催化[17]、微波吸收[18]等领域得到应用，但在保温隔热领域的应用还有待开发。通过中空的结构优化设计与参数调控，制备蛋黄–蛋壳型双层中空纳米 SiO_2，利用双层结构尺寸可调控性和独特性能，提升材料的绝热性能，同时作为第二相与其它材料复合制备复合功能材料，将推进中空纳米 SiO_2 在保温绝热领域的应用与发展。

本研究以 TEOS 为硅源，采用连续硬模板包裹法结合后续高温煅烧技术制备了蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球，讨论了双壳层中空纳米 SiO_2 微球的形成过程，分析了蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球的绝热性能。

1 实验

1.1 蛋黄–蛋壳型双层中空 SiO_2 微球的制备

主要分为 3 步：

1) 制备改性单分散 SiO_2

采用 Stöber 法制备改性单分散 SiO_2 球，通过改变氨水和 TEOS 的掺量来调控改性单分散 SiO_2 的粒径。在锥形瓶中依次加入 100 mL 乙醇、一定量的氨水和 TEOS 溶液，在室温下搅拌 4 h，将混合物搅拌均匀；然后加入硅烷偶联剂 KH570 在室温搅拌反应 6 h。反应结束后用超纯水和乙醇交替清洗产物，并用离心机离心，共约 3～5 次，离心后将产物在不超过 80 ℃条件下烘干至恒重，制备得到改性单分散 SiO_2。

2) 制备 SiO_2@PS

在三颈圆底烧瓶中依次加入 1 g 上述改性 SiO_2、0.4 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30)和 90 mL 超纯水，混合搅拌约 15 min 至溶液完全分散均匀，在上述溶液加入 4 g 提纯的苯乙烯(St)，通入氮气 30 min 排除空气，将溶液加热至 70 ℃。然后缓缓滴入 0.002 g·mL^{-1} 的过硫酸钾(KPS)4 mL，在 80 ℃条件下反应 24 h。反应结束后静置冷却，并进行离心分离，制备得到核壳结构 SiO_2@PS。

3) 制备蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球

将 35 mL 超纯水和 65 mL 乙醇混合，在混合溶液中加入第 2 步制备得到的 SiO_2@PS 产物，超声分散 10 min，再加入氨水搅拌 15 min 混合均匀，然后在上述混合物中缓慢滴加 TEOS 溶液，室温条件下反应约 6 h，反应结束后进行离心分离，离心后将产物在不超过 80 ℃条件下烘干至恒定质重。最后在 550 ℃马弗炉中煅烧 5 h 除去聚苯乙烯模板，制备得到蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球。

上述制备工艺流程如下图 1 所示：

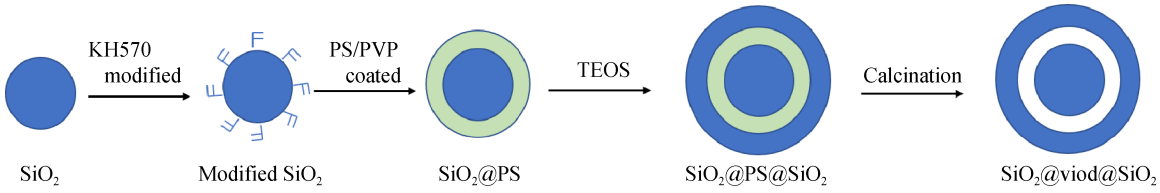
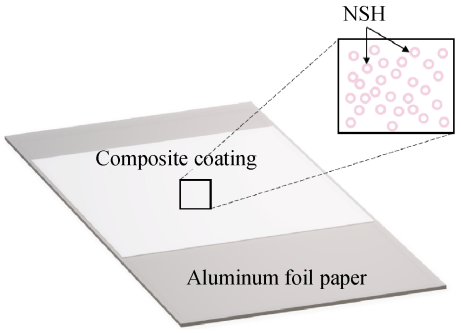


图 1 蛋黄–蛋壳型双层结构的制备工艺流程

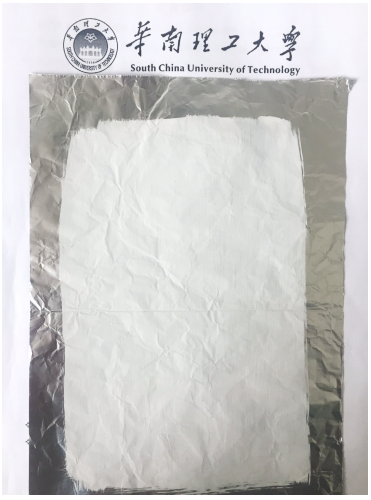
Fig. 1 Preparation process of double–hell hollow silica with yolk–shell structure

1.2 隔热涂层的制备

通过在防水型丙烯酸酯涂料中加入不同掺量的蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2(HSN)和单壳层 HSN，制备复合 HSN/丙烯酸酯隔热涂层。将复合涂层均匀涂刷在 15 cm×20 cm 的铝箔纸上，厚度控制在 50 μm 左右(图 2a)，干燥后得到涂层样品(图 2b)。



(a) Schematic illustration



(b) Photograph of coating

图 2　HSN/丙烯酸复合涂层的示意图和实物图

Fig. 2　Schematic illustration and photograph of the acrylic/HSN composite coating

1.3 样品表征

采用 NOVA NANOSEM 430 型扫描电子显微镜分析中空纳米 SiO_2 微球的表面微观形貌。采用 JEM–1400plus 型透射电子显微镜分析中空纳米 SiO_2 微球的内部空心微观结构和元素组成。采用 Optik 型 Fourier 变换红外光谱仪分析合成产物的官能团与化学键，进而鉴别产物种类和结构。采用 Zetasizer Nano ZS 型激光粒度仪分析合成产物的平均粒径、粒径分布和表面电位。采用麦克 2460 的全自动比表面及孔隙度分析仪分析合成产物的孔结构特征和比表面积。采用 Hot Disk TPS2500S 型热常数分析仪测试样品热导率。

2 结果与讨论

2.1 表面电位分析

将制备得到的改性单分散 SiO_2、核壳结构 SiO_2@PS、蛋黄–蛋壳型双层中空纳米 SiO_2 微球分散在水溶液中，测试溶液的 zeta 电位如图 3 所示。由图 3 可见，经过改性后的 SiO_2 的表面带有负电荷，zeta 电位为–73.2 mV，在表面负电荷间的相互排斥作用下，SiO_2 分散良好，溶液体系稳定。核壳结构 SiO_2@PS 在 zeta 电位为–71.7 mV 和–31.5 mV 2 处出现峰值，在反应过程中，部分 SiO_2 未被 PS 包裹，导致在–71.7 mV 出现电位峰，PS 包裹后的电位升高，表明 SiO_2@PS 的单分散性降低。高温煅烧形成的蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球的 zeta 电位为–43.3 mV，表明改性可以有效提高颗粒的单分散性，有利于 PS 的包裹。

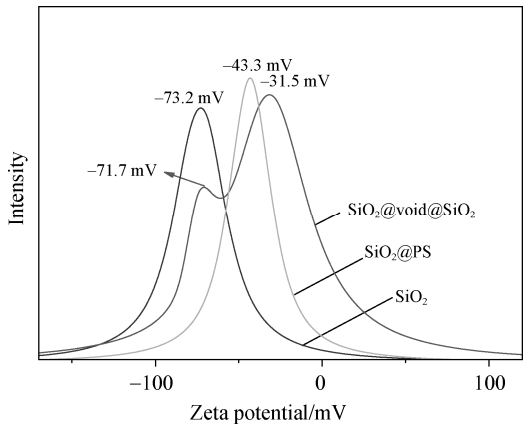


图 3　SiO_2、SiO_2@PS 和 SiO_2@viod@SiO_2 的 Zeta 电位

Fig. 3　Zeta potential of the SiO_2, SiO_2@PS and SiO_2@viod@SiO_2

2.2 红外光谱(FTIR)分析

改性单分散 SiO_2、核壳结构 SiO_2@PS 和蛋黄–蛋壳型 SiO_2@viod@SiO_2 的红外光谱如图 4 所示。对比 3 种产物的红外光谱可知，在 1103、469 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处均出现吸收峰，分别对应 Si—O—Si 结构的非对称伸缩振动峰、Si—O 对称伸缩振动和弯曲振动。改性单分散 SiO_2 的红外光谱中并未出现 KH570 的特征峰，主要是由于 KH570 在反应体系中所占的比例较小。在 SiO_2@PS 的红外光谱的 600～700、1 400～1 600、1 700～2 000、3 000 cm^{-1} 附近出现吸收峰，分别对应侧链苯环中 C—H 面弯曲振动、侧链苯基的 C==C 架伸缩振动峰、PS 主链中的 C—H 伸缩振动峰、苯基上 C—H 伸缩振动峰，表明 PS 聚合物已成功包裹在 SiO_2 球体上；蛋黄–

蛋壳型结构的红外光谱中呈现典型的 SiO_2 吸收峰，而 PS 聚合物对应的吸收峰消失。

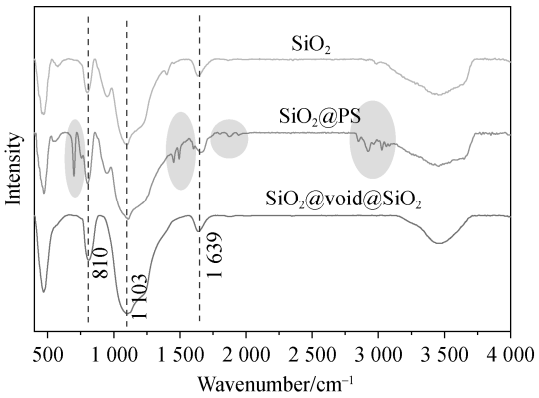


图 4 SiO_2、SiO_2@PS 和 SiO_2@viod@SiO_2 的红外光谱

Fig. 4 FT–IR spectrum of SiO_2, SiO_2@PS and SiO_2@viod@SiO_2

2.3 微观形貌分析

2.3.1 改性单分散 SiO_2 的形貌 通过调节氨水和 TEOS 的掺量，制备得到了不同粒径的改性单分散 SiO_2，粒径范围约 50～600 nm。图 5 为粒径约 50 nm 改性单分散 SiO_2 的 TEM 照片，与改性前相比，其球形度降低。图 6 为粒径 100～600 nm 的改性单分散 SiO_2 的 SEM 照片，经 KH570 改性后，球体的形貌变化不大，球体尺寸均匀、分散性较好，将作为后期实验的内核基体。

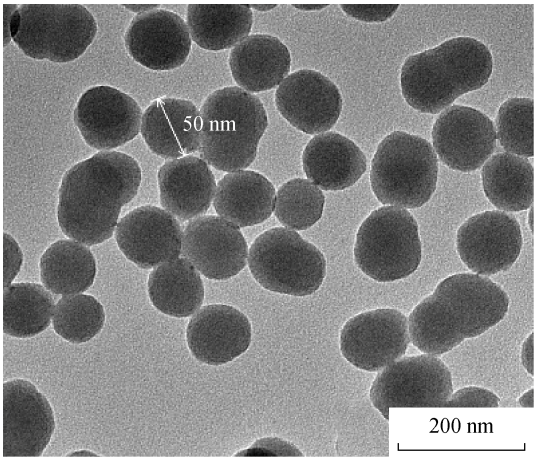


图 5 改性 SiO_2 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of modified–SiO_2

2.3.2 SiO_2@PS 的形貌 采用 PS 包裹不同粒径的改性单分散 SiO_2，合成得到核壳结构 SiO_2@PS 的 TEM 形貌图如图 7 所示。由图 7 可见，灰色壳层包裹黑色球的核壳结构，其中，灰色的壳是聚合物 PS，黑色的核是改性 SiO_2。SiO_2 的粒径对核壳结

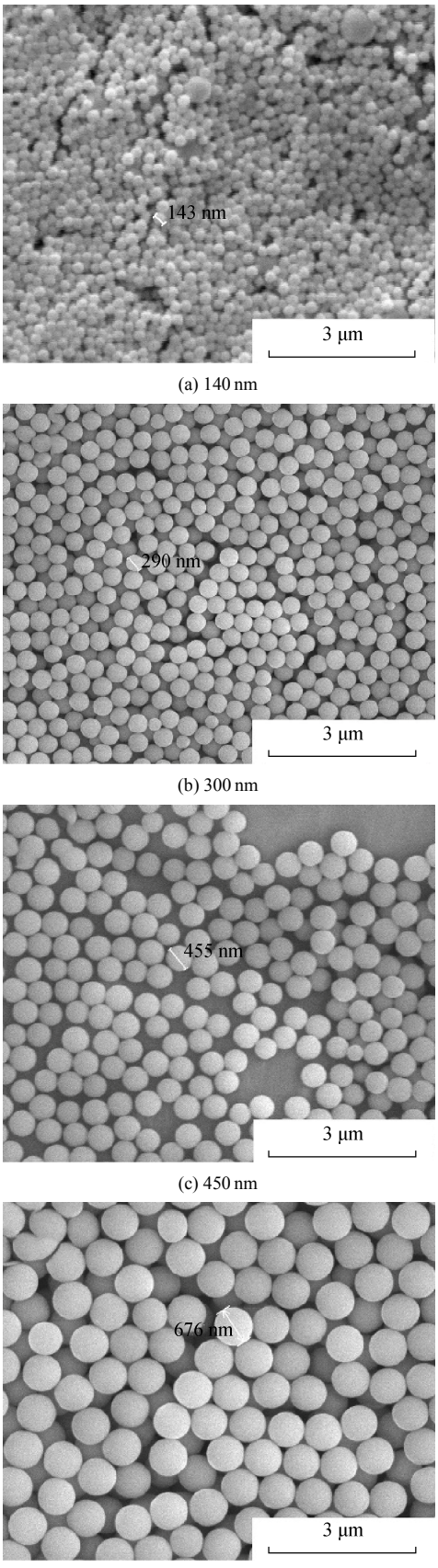
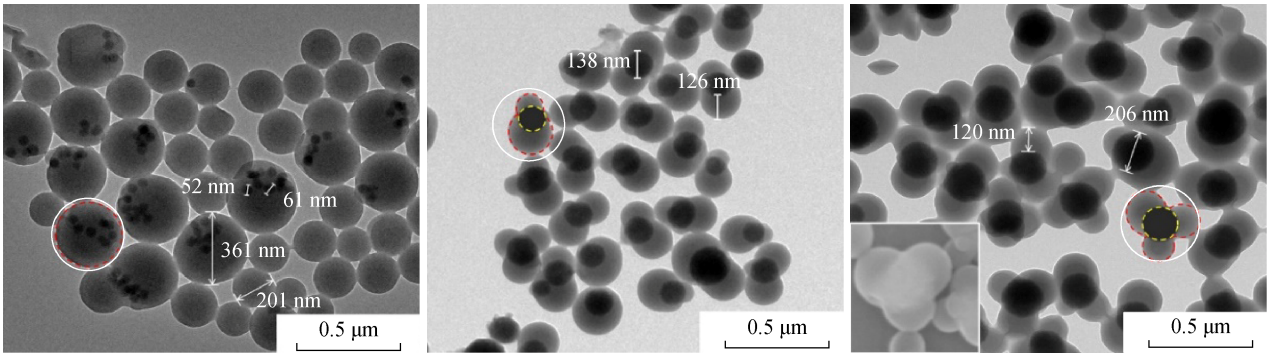


图 6 不同粒径的改性 SiO_2 的 SEM 照片

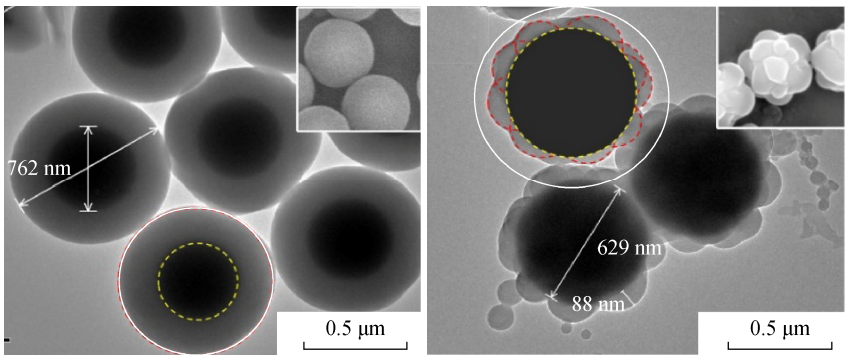
Fig. 6 SEM images of modified-SiO_2 with different particle sizes

构有明显影响。由图 7a 可以看出，SiO_2 的粒径在 50 nm 左右时，一个 PS 球可以包裹 1 个或多个 SiO_2 球，且分布不均匀；由图 7b 可以看出，粒径增大至约 140 nm 时，SiO_2 球由 2 个 PS 球包裹，呈现哑铃状，如图 7b 中白色圆所示，PS 壳层厚度约为 126 nm；图 7c 为当 SiO_2 粒径增加至约 200 nm 时，包裹层有 3 个 PS 球，呈现三叶草状，如图中白色圆所示，包裹层厚度约为 120 nm；图 7d 为当 SiO_2 粒径约为 400 nm 时，PS 均匀包裹 SiO_2 球，呈现良好的球形核壳结构，核壳结构的尺寸约为 762 nm，PS 层厚度约为 175 nm；图 7e 为 SiO_2 粒径继续增大至 600 nm 左右时，多个 PS 球沉积在 SiO_2 上，形成花瓣状，如图 7e 中插图所示，PS 层厚度约为 88 nm。在相同的反应条件下，核的尺寸将会影响外壳结构形貌。

2.3.3　蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 的形貌　采用不同含量的 TEOS 包裹上述制备的 SiO_2@PS，合成产物的微观形貌如图 8 所示。SiO_2 的粒径约为 630 nm，当 TEOS 含量为 5 mL，如图 8a 所示，煅烧后仅剩 SiO_2 颗粒，从用白色标记球的放大图可以明显看到部分纳米 SiO_2 颗粒包裹在内核表面；当



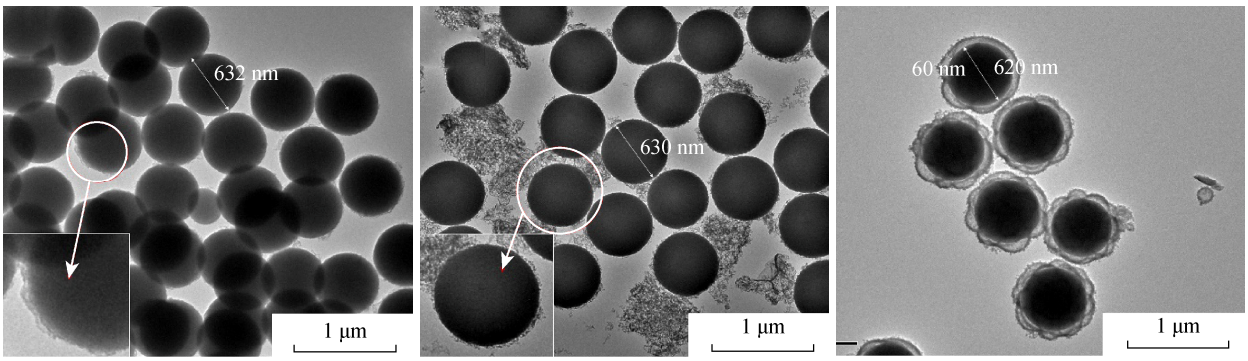
(a) 50 nm　(b) 140 nm　(c) 200 nm



(d) 400 nm　(e) 600 nm

图 7　不同粒径的核壳结构 SiO_2@PS 的 TEM 照片

Fig. 7　TEM images of core–shell structure SiO_2@PS with different particle sizes



(a) 5 mL　(b) 10 mL　(c) 15 mL

图 8　不同 TEOS 浓度的蛋黄–蛋壳结构 TEM 照片

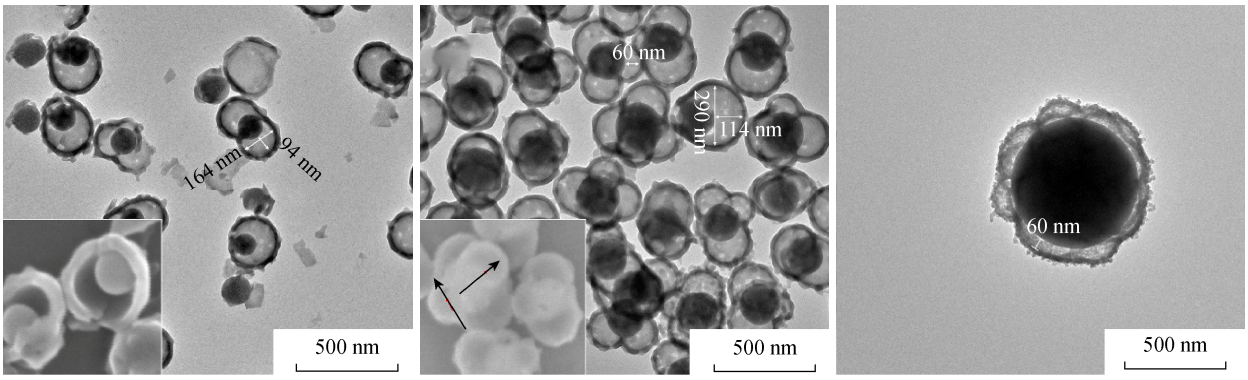
Fig. 8　TEM images of yolk–shell structure with different TEOS contents

TEOS 含量增加至 10 mL，由图 8b 可以看出，反应生成的纳米 SiO_2 增加，并未形成核壳结构，但从用白色标记球的放大图可以看出，在内核表面明显包裹了一层纳米 SiO_2 颗粒；当 TEOS 掺量为 15 mL 时，如图 8c 所示，煅烧后非常完整地形成了花瓣状单分散的蛋黄–蛋壳型结构，外层的厚度约为 18 nm，层间间距约为 20～60 nm，外层的形貌与包裹在内核 PS 模板的形貌一致。

确定了 TEOS 的合适掺量后，再采用此掺量包裹不同粒径的 SiO_2@PS，生成产物经煅烧后的微观形貌如图 9 所示。从图 9a 可以看出，内核粒径约为 100 nm 时，形成了由 1～2 个空心球包裹 1 个内核的蛋黄–蛋壳型结构，形状类似哑铃，从放大的插图中同样可以明显观察到蛋黄–蛋壳型结构，但有破损存在，这会对其绝热性能产生不利影响，外层与内核的间距小于 100 nm；由图 9b 可以看出，当内核粒径约为 200 nm 时，形成了由 3～5 个空心球包裹 1 个内核的蛋黄–蛋壳型结构，从图 9b 放大的插图可以看出，核壳结构较完整，破损较少，外层与内核的间距在 60～290 nm 之间，但外壳上有小孔存在(黑色箭头所示)；从图 9c 可以看出，当内核粒径增大至约 600 nm 时，形成了由多个空心球包裹 1 个内核的蛋黄–蛋壳型结构，壳层包裹均匀，形貌呈现花瓣状，外层与内核的间距约为 60 nm 左右。

2.4 孔结构分析

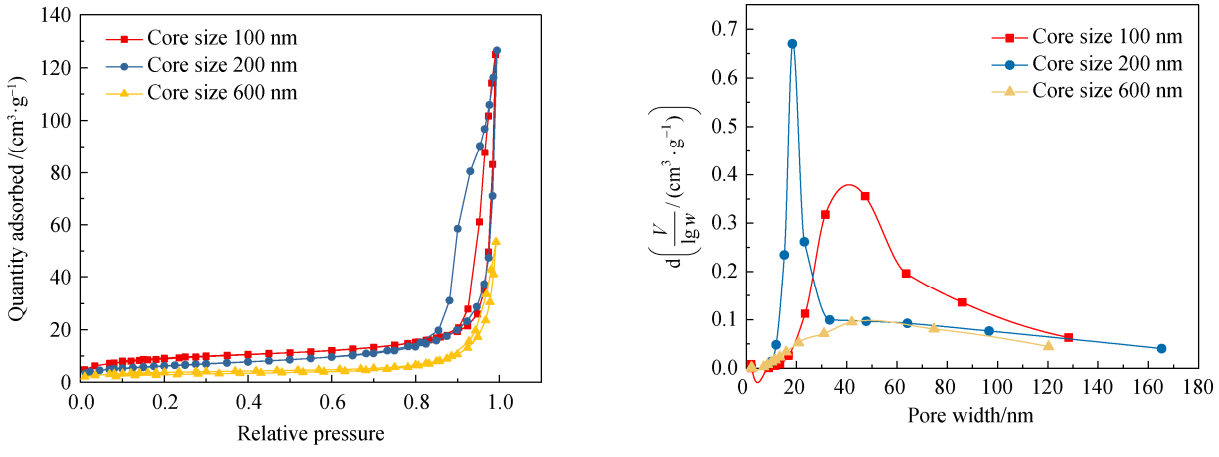
采用氮吸附法测试了制备得到的内核粒径分别为 100、200 nm 和 600 nm 的蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球的孔结构，氮气吸附–脱附曲线和孔径分布曲线如图 10 所示，孔结构参数如表 1 所示。从图 10a 可以看出，吸附–脱附曲线具有 H1 型迟滞环，属于Ⅳ类型吸附曲线，当相对压力超过 0.8 后，吸附量快速增加，吸附速率加快，表明蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球属于介孔结构。从表 1 的孔结构参数可以看出，内核的尺寸对孔结构参数影响较大，随着内核尺寸的增大，比表面积逐渐减小；内核尺寸为 100 nm 时，比表面积为 32.61 $m^2 \cdot g^{-1}$，由于存



(a) 100 nm (b) 200 nm (c) 600 nm

图 9 内核粒径不同的蛋黄–蛋壳型结构 TEM 照片

Fig. 9 TEM images of yolk–shell structure with different core sizes



(a) Adsorption-desorption isotherms curve (b) Pore size distribution

图 10 氮气吸附–脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 10 Adsorption–desorption isotherms and pore size distribution

表 1　蛋黄–蛋壳双层结构的结构参数

Table 1　Structural properties of yolk–shell structure

Inner core size/nm	Spacing of layer/nm	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore radius/nm	Isotherm curve type
100	94	32.61	38.46	Ⅳ
200	114	22.66	24.12	Ⅳ
600	64	13.65	35.02	Ⅳ

在许多破碎的空心球，在 20～80 nm 之间出现较宽的峰，平均孔径约为 38.46 nm，空心微球形貌为哑铃状；内核尺寸为 200 nm 时，比表面积为 22.66 $m^2 \cdot g^{-1}$，破损的空心球减少，孔径分布变窄，平均孔径降至 24.12 nm，空心微球形貌为三叶草状；当内核尺寸达到 600 nm 时，比表面积下降至 13.65 $m^2 \cdot g^{-1}$，壳层较密实，孔数量大幅降低，平均孔径为 35.02 nm。相比于单层中空纳米 SiO_2 微球，蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球的比表面积要小许多，主要是由于蛋黄–蛋壳型结构中内核为实心 SiO_2 球，导致材料的密度增大。

2.5　绝热性能分析

蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 的热导率测试结果如表 2 所示，随着内核粒径的增加，蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球热导率逐渐升高，由 0.050 0 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 增大到 0.063 8 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$；固体 SiO_2 的热导率约为 1.20～1.40 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [19–20]，从理论上计算，当内核粒径为 600 nm 时，热导率应接近固体 SiO_2 的热导率，但由于蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球特殊的中空结构，其壳层距离达到 64 nm，与气体平均自由程接近，测试的热导率仅为 0.063 8 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$，远低于固体 SiO_2 的热导率。因此，通过结构的优化设计，可以有效地降低中空纳米 SiO_2 微球的热导率。由于本实验是直接测试制备得到的中空纳米 SiO_2 微球粉体样品，粉体堆积的密实度以及测试环境的不同，导致测试的结果与目前部分文献所报道的热导率不同[21]。

为了更进一步验证中空纳米 SiO_2 的绝热效果，在丙烯酸酯涂料中掺入不同质量分数(分别为 0%，4%，6%，8%)的蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球(简称 D–HSN)和单壳层中空纳米 SiO_2 微球(简称 S–HSN)制备复合涂层，测试 2 种结构的 HSN 对涂层热导率的影响，并与文献[22]报道的在涂层中掺入 SiO_2 气凝胶作为对比。

表 2　蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球的热学性能

Table 2　Thermal properties of double-shelled hollow silica

Structure parameter		Thermal conductivity/
Inner core size/nm	Spacing of layer/nm	($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
100	94	0.050 7
200	114	0.060 9
600	64	0.063 8

表 3 为不同掺量的 HSN/丙烯酸酯复合涂层和文献[22]的热导率数据，由表 3 可以看出，HSN 可以有效降低涂层的热导率，随着掺量的增加，涂层热导率逐渐降低，当 HSN 掺量达到 8%时，复合涂层的热导率比纯丙烯酸酯涂层(0.177 1 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)降低 70%以上，增强了复合涂层绝热性能，对提升保温效果明显。与文献[22]报道的 SiO_2 气凝胶相比，本研究制备的蛋黄–蛋壳型双层中空纳米 SiO_2 对涂层的绝热性能的改善在较低掺量时具有一定的优势，虽然 SiO_2 气凝胶在掺量为 7.62%时，涂层热导率降低幅度达到了 83%，但再增大掺量时会产生团聚，对涂层的绝热性能改善效果反而变差。对比 S–HSN 和 D–HSN，掺蛋黄–蛋壳结构 HSN 对涂层的绝热性能具有更好的提升效果，由于其特定双层结构特性，增加热量在界面处的损耗，有效限制气体在层间的热对流，从而更有效降低热传导。

表 3　复合涂层的热学性能

Table 3　Thermal properties of composite coating

Dosage	Thermal conductivity/($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)			Percentage reduction in thermal conductivity		
	S–HSN	D–HSN	SiO_2 aerogels[22]	S–HSN	D–HSN	SiO_2 aerogels[22]
0%	0.177 1	0.177 1	0.12			
4%	0.100 9	0.071 3		43%	59%	
4.29%[22]			0.079 4			34%
5.46%[22]			0.075 2			37%
6%	0.074 8	0.053 5		58%	69%	
7.62%[22]			0.020 0			83%
8%	0.050 0	0.040 2		72%	77%	
8.31%[22]			0.059 7			50%

3 结论

1) 通过结构设计和材料组成的优化，以不同粒径的 SiO_2 为内核，采用连续硬模板包裹法合成了壳层间距在 20～290 nm 的蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球，内核粒径尺寸会明显影响 PS 包裹层的形貌，包裹层的形貌又会进一步影响制备的蛋黄–蛋壳型结构形貌；随着内核尺寸增加，比表面积减小，由 100 nm 的 32.61 $m^2 \cdot g^{-1}$ 降至 600 nm 的 13.65 $m^2 \cdot g^{-1}$，由于内核为实心球，该结构的比表面积远小于相近尺寸的单层中空球的比表面积。

2) 通过 Hot Disk 瞬态热源法测试所制备得到的蛋黄–蛋壳型中空纳米 SiO_2 微球热导率的范围在 0.050 0～0.065 0 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 之间，随着内核粒径的增加，热导率逐渐增大，层间距离对热导率也有很大的影响；通过制备 HSN/丙烯酸酯复合涂层，发现中空纳米 SiO_2 微球可以有效降低涂层的热导率，当掺量为 8%时，热导率降低 70%以上，掺蛋黄–蛋壳结构 HSN 涂层的热导率均低于掺单壳层 HSN，蛋黄–蛋壳结构中空纳米 SiO_2 微球对涂层的绝热性能具有更好的提升效果，在保温隔热领域具有很大的应用潜力。

参考文献:

[1] HU F, WU S, SUN Y. Hollow-structured materials for thermal insulation[J]. Adv Mater, 2019, 31(38): 1–17.

[2] JELLE B P. Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions-properties, requirements and possibilities[J]. Energ Buildings, 2011, 43: 2549–2563.

[3] RUCKDESCHEL P, PHILIPP A, RETSCH M. Understanding thermal insulation in porous, particulate materials[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(38): 2256–2267.

[4] CAO S, ZHAO Z, JIN X, et al. Unique double-shelled hollow silica microspheres: template-guided self-assembly, tunable pore size, high thermal stability, and their application in removal of neutral red[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 19124–19131.

[5] 鲍艳, 康巧玲. 双壳层无机中空微球的研究进展: 制备方法、形成机理及应用[J]. 材料导报, 2016, 30(12): 1–8.
BAO Yan, KANG Qiaoling. Mater Rpt (in Chinese), 2016, 30(12): 1–8.

[6] BOYJOO Y, WANG M, PAREEK V K, et al. Synthesis and applications of porous non-silica metal oxide submicrospheres[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45: 6013–6047.

[7] LI S, JIANG T, XU Z, et al. The Mn-promoted double-shelled $CaCO_3$ hollow microspheres as high efficient CO_2 adsorbents[J]. Chem Eng J, 2019, 372: 53–64.

[8] ZHENG J, LIU X, ZHANG L. Design of porous double-shell Cu_2O@$CuCo_2O_4$ Z-Scheme hollow microspheres with superior redox property for synergistic photocatalytic degradation of multi-pollutants[J]. Chem Eng J, 2020, 389: 124–139.

[9] ZHANG N, RUAN S, QU F, et al. Metal-organic framework-derived Co_3O_4/$CoFe_2O_4$ double-shelled nanocubes for selective detection of sub-ppm-level formaldehyde[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2019, 298: 1–10.

[10] HU X, WANG G, WANG B, et al. Co_3Sn_2/SnO_2 heterostructures building double shell micro-cubes wrapped in three-dimensional graphene matrix as promising anode materials for lithium-ion and sodium-ion Batteries[J]. Chem Eng J, 2019, 355: 986–998.

[11] 赵芳, 张飒, 唐香珺, 等. 镧掺杂二氧化锡中空微纳米球的制备及吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 1–7.
ZHAO Fang, ZHANG Sa, TANG Xiangjun, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 1–7.

[12] LI Y, WANG S, HAO P, et al. Soft-templated formation of double-shelled ZnO hollow microspheres for acetone gas sensing at low concentration/near room temperature[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2018, 273: 751–759.

[13] 陈杨, 隆仁伟, 陈志刚. 氧化铈纳米中空球的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2): 265–270.
CHEN Yang, LONG Renwei, CHEN Zhigang. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(2): 265–270.

[14] PURBIA R, PARIA S. Yolk/Shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications[J]. Nanoscale, 2015, 14: 40–53.

[15] TAN L, LIU T, LI L, et al. Uniform double-shelled silica hollow spheres: acid/base selective-etching synthesis and their drug delivery application[J]. Rsc Adv, 2013, 3: 5649–5655.

[16] REN Y, ZHOU G, CAO P. Preparations and properties of a tunable void with shell thickness SiO_2@SiO_2 core–shell structures via activators generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization[J]. Solid State Sci, 2016, 52: 154–162.

[17] WANG X, CHEN H. A new approach to preparation of TiO_2@void@SiO_2 rattle type core shell structure nanoparticles via titanyl oxalate complex[J]. Colloid Surface A, 2015, 485: 25–33.

[18] JI X, ZHANG W, JIA W, et al. Cactus-like double-shell structured SiO_2@TiO_2 microspheres: fabrication, electrorheological performances and microwave absorption[J]. J Ind Eng Chem, 2017, 56: 203–211.

[19] NG S, JELLE B P, SANDBERG L I, et al. Hollow silica nanospheres as thermal insulation materials for construction: impact of their morphologies as a function of synthesis pathways and starting materials[J]. Constr Build Mater, 2018, 166: 72–80.

[20] CAHILL D G, POHL R O. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau[J]. Phys Rev B, 1987, 35: 4067–4073.

[21] GAO T, JELLE B P, SANDBERG L I, et al. Monodisperse hollow silica nanospheres for nano insulation materials: synthesis, characterization, and life cycle assessment[J]. Acs Appl Mater Inter, 2013, 5(3): 761–767.

[22] 何方, 齐振涛. SiO_2气凝胶微球的制备及其性能研究[J]. 南京工业大学学报, 2020, 42(4): 467–476.
HE Fang, QI Zhentao. J Nanjing U T (in Chinese), 2020, 42(4): 467–476.