

Al₂O₃ 包覆 SiO₂ 大空心颗粒的制备及其高温结构稳定性

司巧玲, 杨铭扬, 杨 睿, 唐桂华

(西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049)

摘 要:抑制纳米多孔隔热材料高温烧结、提升其结构稳定性是拓展服役温度的首要环节。采用硬模板辅助沉淀法制备了 Al₂O₃ 包覆的 SiO₂ 大空心颗粒(大空心颗粒 SiO₂@Al₂O₃, 直径约 130 nm, 壁厚约 15 nm), 协同利用 Al₂O₃ 的抗烧结性与 SiO₂ 空心结构的低热导率、低密度优势, 解决传统隔热材料热导率与结构热稳定性难以兼顾的难题。原位 TEM 结果表明, 当 Al₂O₃ 包覆量为 3.9%(质量分数)时, 颗粒经 1200 °C 热处理 30 min 后仍保持空心结构完整, 收缩率 < 9%; 而未包覆 SiO₂ 大空心颗粒仅 2 min 即显著收缩并破裂。该样品室温有效热导率为 0.036 W·m⁻¹·K⁻¹, 1100 °C 条件下仅升至 0.074 W·m⁻¹·K⁻¹, 密度低至 0.268 6 g·cm⁻³, 较 10 nm 实心 SiO₂ 颗粒(密度 0.312 8 g·cm⁻³)降低 14%。基于分子动力学模拟, 系统揭示了升温过程中该复合颗粒的高温演化行为, 阐明了 Al₂O₃ 壳层抑制类液态原子扩散的作用机制, 该制备策略为轻质、高流动性高温隔热粉体的可控制备提供了实验与理论依据。

关键词:大空心颗粒氧化硅@氧化铝; 分子动力学模拟; 高温结构稳定性; 低热导率; 原位烧结实验

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2080-11

网络出版时间: 2026-05-12



随着航空航天、高效能源系统及尖端工业的迅猛发展, 对极端高温环境下稳定服役的高性能隔热材料需求日益迫切^[1-3]。可重复使用运载器热防护系统、燃气轮机/航空发动机热端部件, 以及新一代核反应堆与节能工业窑炉等关键领域, 亟须开发兼具超低热导率与高温结构稳定性的轻质隔热材料^[4-7]。

传统高温隔热材料, 如多孔陶瓷、耐火纤维及气凝胶, 在追求低热导率的同时, 常受限于高温结构失稳问题^[8-10]。高孔隙率陶瓷(如氧化锆、莫来石基材料)易发生孔壁烧结与蠕变, 导致孔结构坍塌及热导率剧增^[11]; 耐火纤维(如氧化铝、硅酸铝纤维)在高温(>1000 °C)下易发生晶型转变、脆化粉化, 隔热性能显著衰退^[12]; SiO₂ 气凝胶等纳米多孔材料虽具有超低的中低温热导率, 但其纳米骨架在高温下快速烧结致密化, 致使孔结构坍塌^[13]。因此, 协同调控材料的热导率与高温结构稳定性, 突破“热导率-热稳定性”权衡瓶颈, 成为当前高温隔热材料研究的核心挑战。

提升纳米隔热材料高温结构稳定性是关键目

标。研究表明, 增加纳米颗粒的平均粒径^[14]或将其与高熔点金属氧化物(如 ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃ 等)复合(如掺杂 SiO₂ 气凝胶), 可有效提高其结构热稳定性^[15-17]。然而, 现有策略往往伴随热导率的升高, 陷入“性能权衡”困境。

微结构调控为解决上述挑战提供了新思路。本工作提出“大空心颗粒”设计策略: 通过较大粒径(如 130 nm)的 SiO₂ 空心颗粒, 以“大颗粒”结构维持材料热稳定性, 同时利用“空心”结构显著降低其热导率。空心纳米颗粒因其内部封装的低热导率静态气体及固-气界面的强声子散射效应, 成为构筑低热导材料的理想基元^[18-20]。核壳结构的引入进一步拓展了设计自由度^[21-23], 通过在低热导内核表面包覆功能壳层, 可协同提升界面热稳定性、增强声子散射及调控热辐射响应^[24-26], 其中: 氧化铝(Al₂O₃)凭借其高熔点、优异化学稳定性及高温结构稳定性, 成为构筑高温稳定壳层的理想材料^[27]; 氧化硅(SiO₂)则因其本征低热导率、成熟的可控空腔制备技术及与 Al₂O₃ 的良好界面相容性, 常被选作内核^[28]。尽管

收稿日期: 2025-07-08。 修订日期: 2025-10-04。

基金项目: 国家自然科学基金(52130604)。

第一作者: 司巧玲(1996), 女, 博士研究生。

通信作者: 唐桂华(1974), 男, 教授。

Received date: 2025-07-08. Revised date: 2025-10-04.

First author: SI Qiaoling (1996-), female, Doctoral candidate.

E-mail: 2696800067@qq.com

Correspondent author: TANG Guihua (1974-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ghtang@mail.xjtu.edu.cn

Al_2O_3 或 SiO_2 单一组分及其简单复合物的隔热性能已有研究^[29-31], 但如何通过精细调控 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 核壳结构, 在保持低热导率的同时显著提升高温结构稳定性, 并揭示其微观机制, 仍需深入探索。

本工作提出基于 Al_2O_3 包覆 SiO_2 大空心颗粒(大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$)的“协同热学增效设计”理念, 核心在于充分利用空心 SiO_2 的低热导、低密度特性与 Al_2O_3 的高温防护特性, 协同提升高温结构稳定性。结合分子动力学模拟与原位透射电镜观测, 构建纳米颗粒表面掺杂金属氧化物的分子模型, 在原子尺度上研究了大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 在升温过程中的结构演化, 阐明 Al_2O_3 壳层对表面“类液态原子”扩散的关键抑制作用, 揭示其抗烧结的微观机制。

1 实验

1.1 原材料

试剂级苯乙烯(St), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 平均分子量 $M_w \approx 40000$), 过硫酸钾(KPS), 硅酸四乙酯(TEOS), 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 28%~30%, 质量分数), 无水乙醇(EtOH, > 99.8%), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 无水氯化铝(AlCl_3), 氢氧化钠(NaOH), 均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司; 小实心 SiO_2 纳米颗粒(粒径 10 nm)购于博华斯纳米科技(宁波)有限公司; 去离子水, 实验室自制。所有试剂未经进一步纯化直接使用。

1.2 样品制备

采用硬模板辅助沉淀法制备大空心颗粒

$\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。其中, 聚苯乙烯模板微球的合成及后续 SiO_2 大空心颗粒的制备步骤参照文献[32], 并对其配比进行了优化调整(具体流程见图 1):

1) 聚苯乙烯模板微球合成: 将 1.8 g PVP 超声分散于 90 g 超纯水中, 加入 10 g 苯乙烯(PVP/St 质量比为 0.18)。在 70 °C、500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下恒温搅拌, 逐滴加入 10 mL 含 0.18 g KPS 的水溶液引发聚合, 持续反应 24 h 后冷却, 得到聚苯乙烯纳米球分散液; 2) SiO_2 大空心颗粒制备: 取 12 g PS 纳米球分散液, 加入 190 g 乙醇中, 磁力搅拌 15 min。加入 3 mL 浓氨水后, 分 4 次等量滴加 20 mL TEOS/乙醇混合液(体积比为 1:1), 反应 24 h, 反应结束后, 产物经离心、乙醇洗涤 2 次、室温干燥, 最终, 将干燥产物在 500 °C 煅烧 5 h 以去除聚苯乙烯模板, 获得 SiO_2 大空心颗粒; 3) 大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 制备: 将 0.3 g SiO_2 大空心颗粒分散于 70 mL 去离子水中, 加入 0.1 g CTAB, 磁力搅拌 0.5 h 后, 再超声分散 1 h, 随后, 加入 0.67 g AlCl_3 , 待其溶解后, 分 5 次(每次间隔 1 h)滴加 15 mL 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液(每次 3 mL), 每次滴加完毕后超声处理 15 min, 所得悬浊液经离心(10000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min)、水洗 3 次、100 °C 干燥, 制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 包覆前驱体。最终, 该前驱体经 1000 °C 煅烧 2 h, 获得具有 Al_2O_3 包覆层的大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 。保持工艺参数不变, 仅调整 AlCl_3 含量, 制备 Al/Si 分别为 1%(质量分数)、5% 和 10% 的大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

1.3 样品表征

样品的密度依据 $\rho = M/V$ 测定(式中: M 为质

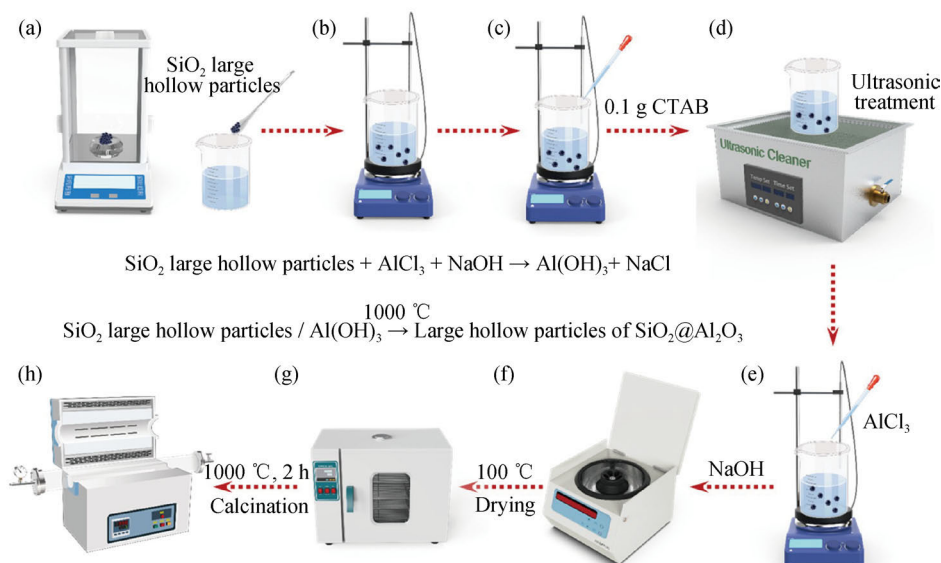


图 1 Al_2O_3 包覆 SiO_2 大空心颗粒制备流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of large hollow particle SiO_2 coated with Al_2O_3

量; V 为体积)。所有测量均重复 3 次, 最终密度值取 3 次测量的平均值。

采用美国赛默飞 Talos-F200X 型透射电子显微镜表征材料的形貌与微观结构。利用其高分辨率原位加热功能, 在真空环境中实时观测样品高温结构演化: 样品自 25 °C 起始升温, 100 s 内升至 500 °C, 随后以 1 °C·s⁻¹ 的速率加热至 1200 °C。

基于瞬态平面热源法, 采用瑞典 Hot Disk 有限公司 TPS 2500S 型热常数分析仪测试样品热导率, 测试过程中使用 5501 F1 型聚酰亚胺探头, 在常温下测定。采用 LFA-427 型激光闪射导热仪测试高温热导率, 升温速率为 30 °C·min⁻¹, 数据采集频率最高达 2 MHz, 每个温度点均进行 3 次激光闪射测量。

1.4 金属氧化物包覆纳米颗粒模型构建

为探究金属氧化物包覆对纳米颗粒热稳定性的影响, 采用开源代码 LAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)^[33] 计算分子动力学过程。采用“熔化-退火”的方法建立无定型氧化物分子结构。针对晶体初始结构,

以 0.5 fs 的时间步长, 设置初始温度为 1800 K, 并在网络虚拟终端(NVT)系综下加热至 5000 K, 其中加热速率为 $1 \times 10^{12} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, 并将体系在 5000 K 保持 5 ns, 使得原子脱离周围原子的相互作用束缚, 转变为无定形态。通过将所获得的无定形结构内部空腔化为空心球单元, 并进一步组装构建复合结构模型。本工作构建了 Al₂O₃ 掺杂的实心与空心 SiO₂ 纳米颗粒复合结构模型(图 2a), 该模型的构建方法为: 首先建立 SiO₂ 纳米颗粒分子模型, 然后在其表面包覆 Al₂O₃ 纳米颗粒, 其中, 颗粒外表面面积标记为 A_{sphere} (红色), 内表面面积标记为 A_{inner} (绿色)。由于空心颗粒尺度(~100 nm)显著超出分子模拟尺度(~10 nm), 且烧结过程主要由表面扩散主导, 故分别选用粒径为 10 nm 和 2 nm 的实心 SiO₂ 和 Al₂O₃ 纳米颗粒作为研究对象。定义 SiO₂ 空心颗粒质量为 m_{silica} , 包覆 Al₂O₃ 质量为 m_{Al} 。升温过程中的结构演化采用键序识别法^[34] 进行分析, 为便于统计, 将“类液态原子”的数量记为 N_{Liquid} , 原子总数记为 N_{Total} ^[35]。

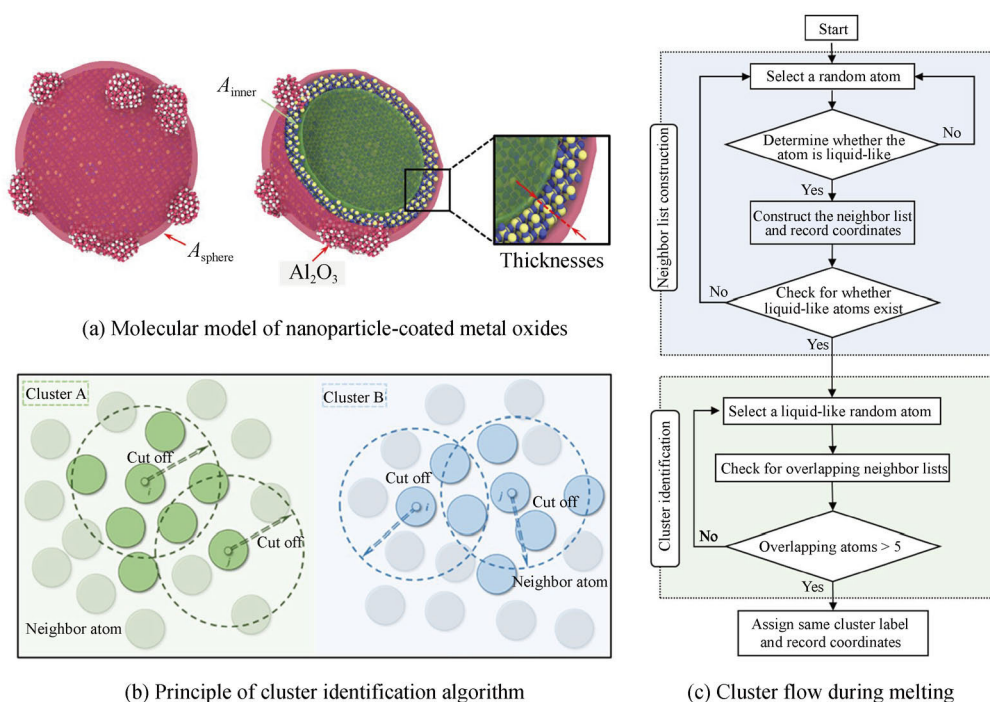


图 2 纳米颗粒包覆金属氧化物分子模型及其熔化团簇识别方法与演化流程

Fig. 2 Molecular model of metal oxide coated with nanoparticles and its melting cluster identification method and evolution process

将体系在 NVT 系综 300 K 弛豫 1 ns, 并将体系在 1 ns 内线性加热到 2000 K。其中, 二氧化硅采用 Tersoff 势函数进行描述, 三氧化二铝纳米颗粒采用嵌入原子势方法(embedded-atom method, EAM)势函数进行描述。二氧化硅和三氧化二铝之间的相互

作用采用 Born-Mayer-Huggins(BMH)势函数及长程力相互作用描述^[36], 表示为:

$$U_{ij}^{\text{BMH}} = A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) + \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right) \quad (1)$$

式中: r_{ij} 为离子 i 和离子 j 的距离; Z_i 和 Z_j 为离子 i

和离子 j 对应的电荷量。第 1 项为排斥项; 第 2 项是库仑相互作用。其中: Si、O、Al 的电荷分别为 +4、-2、+3, 具体参数如表 1 所示。

表 1 分子间相互作用参数
Table 1 Intermolecular interaction parameters

Interaction	A_{ij}/fJ	B_{ij}/pm	ρ_{ij}/pm
O—O	0.0725	234	29
Si—Al	0.2523	233	29
Al—O	0.2490	234	29
Si—O	0.2962	234	29

A_{ij} is the repulsive-strength prefactor; B_{ij} is treated as an interaction-dependent, size-independent parameter; ρ_{ij} is the cutoff distance at which the screened Coulomb interaction is truncated.

为了验证包覆的金属氧化物对纳米颗粒热稳定性的影响, 基于“键序识别”算法, 根据“类液态原子”的近邻原子数变化, 提出升温过程中“类液态原子”的近邻列表团簇识别算法。如图 2b 所示, 对于当前温度下的团簇 A 和团簇 B, 在团簇 A 中, 选取“类液态原子” i 和 j 为例, 在短程相互作用的截断范围内, 分别建立原子 i 和原子 j 的“类液态原子”近邻原子列表, 即统计团簇 A 中原子 i , 在截断范围内 (1 nm) 的“类液态原子”, 并记录原子当前坐标。

相同地, 对团簇 A 内的原子 j 进行统计, 并建立对应的近邻列表^[37-38]。在当前温度下, 同一团簇内, 原子 i 和原子 j 的近邻列表存在重叠, 这表明 2

个原子处于统一团簇中。对于团簇 B 内的原子 i 和原子 j , 处于同一团簇“类液态原子”的近邻列表存在重叠。对于不同团簇 A、B 间“类液态原子”则不存在重叠的近邻列表。具体计算方法分为 2 个主要过程: 1) “类液态原子”的近邻列表构建; 2) 团簇识别。方法如下: 在当前温度下, 随机选择 1 个原子, 采用键序识别算法判断该原子是否为“类液态原子”。在 1 nm 的截断范围内, 建立对应原子的近邻列表。相同地, 对体系内所有的“类液态原子”建立近邻原子列表。通过循环统计每一个原子的近邻列表, 将近邻列表中有重叠的原子, 标记为同一团簇, 并记录原子坐标, 识别流程如图 2c 所示。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌与元素分布

图 3 为大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 TEM-EDS 结构验证及小实心 SiO_2 颗粒的 TEM 照片。由图 3a 可见, 本工作成功制备了 Al_2O_3 包覆 SiO_2 大空心颗粒的核壳结构($\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$), 其粒径约 130 nm, 壁厚约 15 nm。能量色散 X 射线谱(EDS)元素分析证实, Al 元素在 SiO_2 颗粒表面分布均匀, 表明形成了有效的包覆层。然而, 当 Al_2O_3 掺杂量较高时, 部分 Al_2O_3 在颗粒间形成覆盖层状结构, 可能导致颗粒间有效接触面积增大。由图 3b 可见, 为粒径约 10 nm、大小均匀的小实心 SiO_2 颗粒。

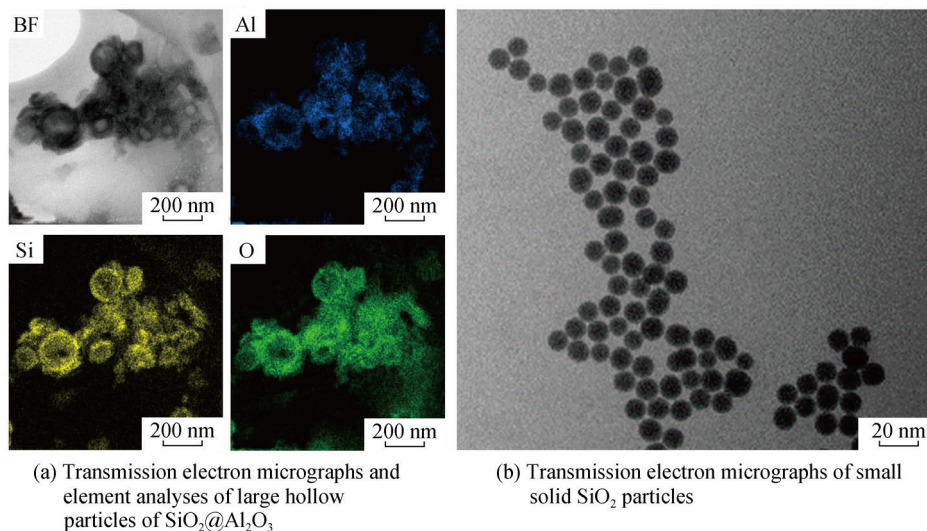


图 3 大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 TEM-EDS 表征及小实心 SiO_2 颗粒形貌

Fig. 3 TEM-EDS characterisation of large hollow particles $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ and morphology of small solid SiO_2 particles

2.2 原位烧结实验

图 4 为大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 的原位烧结透

射电子显微镜照片(1200 °C 保温 30 min)。由图 4a 可见, Al_2O_3 在大空心颗粒表面形成较厚覆盖层, 增大

颗粒间有效接触面积, 1000 °C 观察到纳米颗粒间有一定程度的传质行为, 1200 °C 颗粒显著收缩, 部分空心结构消失, 说明过厚包覆层反而促进烧结, 降低热稳定性。图 4b 在同一视野下给出高包覆(上)与

低包覆(下)2 片区域经 1200 °C 热处理 30 min 后的对比。高包覆区烧结收缩明显, 低包覆区颗粒仍保持完整空心结构, 证实少量且均匀分散的 Al_2O_3 有效抑制烧结。

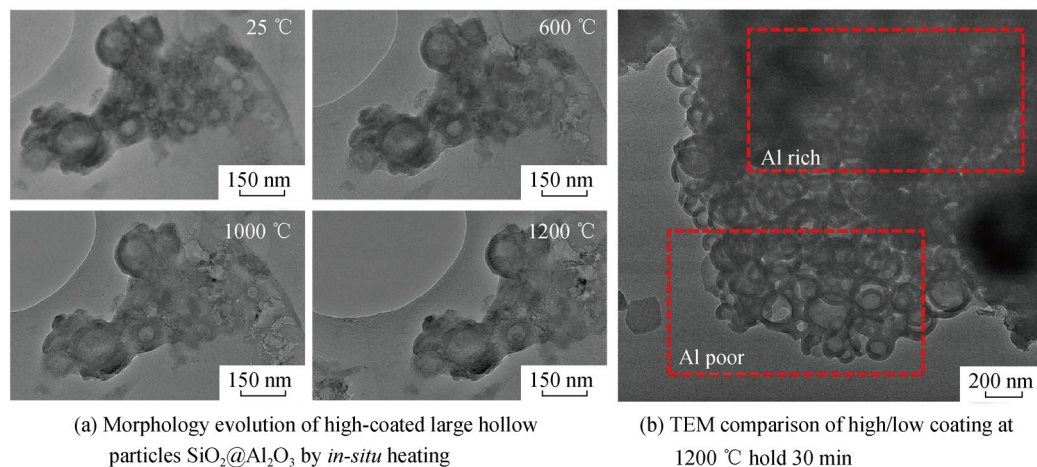


图 4 原位烧结大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 的形貌演化及其包覆量依赖性

Fig. 4 Morphology evolution of large hollow particles $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ after *in-situ* heating and its coating amount dependence

图 5 为 Al_2O_3 包覆对 SiO_2 大空心颗粒在高温下的结构稳定性、密度演变及热导率影响的系统表征与对比。由图 5a 可见, 未包覆 SiO_2 大空心颗粒在 1200 °C 保温 2 min 后即发生明显收缩与破裂, 结构完全坍塌; 而大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 在相同温度下经历 30 min 高温作用后仍保持结构完整, 表现出优异的抗烧结性能。由图 5b 可见, 未包覆 SiO_2 大空心颗粒: 2 min 内直径收缩率达 28%, 5 min 后出现破裂; 大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.9%): 30 min 内直径收缩率 < 9%, 证实 Al_2O_3 壳层显著抑制烧结。由图 5c 可见, 在 25~1200 °C 范围内, SiO_2 气凝胶与小实心 SiO_2 颗粒的密度均随温度升高急剧上升: SiO_2 气凝胶^[39]由 $0.186\ 4\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增至 $2.029\ 5\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 小实心 SiO_2 颗粒由 $0.312\ 8\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增至 $2.263\ 4\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。相比之下, 大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 的密度在整个温度区间内基本保持稳定, 从 25 °C 时的 $0.268\ 6\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 仅微增至 1200 °C 后的 $0.298\ 8\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 变化可忽略不计。进一步分析其热导率特性(图 5d)并与文献报道的纤维增强气凝胶体系进行对比。氧化锆纤维/氧化锆-氧化硅^[40]、莫来石纤维/氧化锆-氧化硅^[41]、石英纤维/氧化硅-氧化铝(QF/ASA)^[42]及碳纤维/碳-氧化铝等纤维复合气凝胶^[43]虽在高温下仍保持较低热导率, 但其绝对值普遍高于本研究体系。在 600~1100 °C, 将 SiO_2 大空心颗粒掺入气凝胶基体后, 复合材料的热导率从 $0.055\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 升至

$0.067\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 的热导率由 $0.059\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增至 $0.074\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。然而, 大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 展现出更宽的高温适用窗口及更优的热稳定性, 具有更好的工程应用前景。

图 6 为不同含量大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 1200 °C 热处理前后的 TEM 形貌与元素分布。由图 6a 可见, 1% 样品的 Al_2O_3 包覆层不连续, 经高温处理后颗粒发生明显收缩并出现局部塌陷(图 6b)。相比之下, 5% 样品在相同热处理条件下仍保持完整的结构形貌, 未发生破裂, 表现出优良的耐高温性能(图 6c)。对该样品进行元素分析, 测得 Al/Si 质量比为 3.9%(误差在允许范围内), 进一步验证了其有效掺杂与结构稳定性。由于 10% 样品密度 ($\rho=0.392\ 1\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 较高, 因此未进行原位烧结实验。综上所述, 当 Al/Si 掺杂量为 3.9% 时, 大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 展现出最优的高温结构稳定性。

2.3 纳米颗粒包覆金属氧化物的热稳定机理

金属氧化物包覆层对高温下纳米颗粒表面的熔合过程具有显著抑制作用。其分子动力学(MD)模拟结果如图 7 所示。对比含 Al_2O_3 包覆(3.7%)与未包覆的纳米颗粒, 其熔化行为表现出明显差异。随着温度升高, 纳米颗粒表面团簇数量先增加后减少, 而团簇尺寸则持续增大。在相同温度下, 含 Al_2O_3 包覆的纳米颗粒表面团簇数量(图 7a)显著高于未包覆的纳米颗粒(图 7b), 证实包覆层有效抑制了“类液体

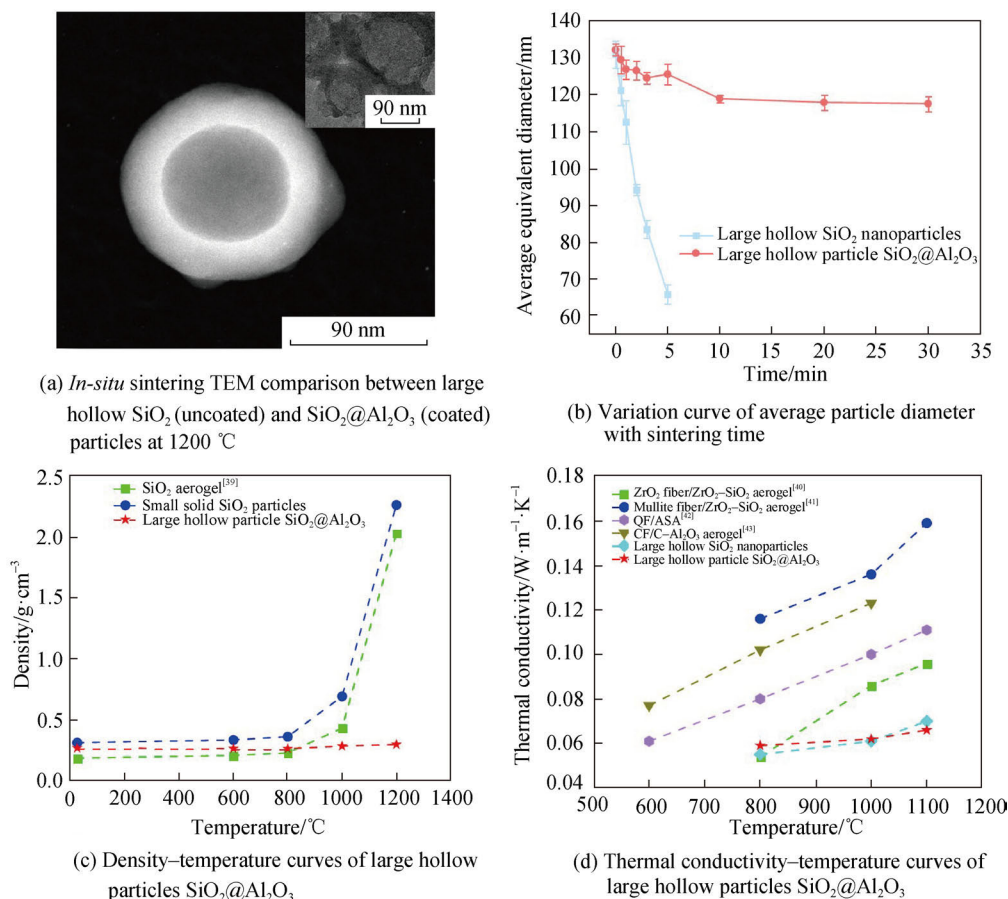


图 5 未包覆与 Al_2O_3 包覆 SiO_2 大空心颗粒高温烧结行为对比: 原位 TEM 形貌照片、粒径演化及结构-热稳定性
Fig. 5 Comparison of sintering behavior of large hollow SiO_2 (uncoated) and $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ (coated) particles at high temperature: *in situ* TEM morphology, particle size evolution and structure-thermal stability

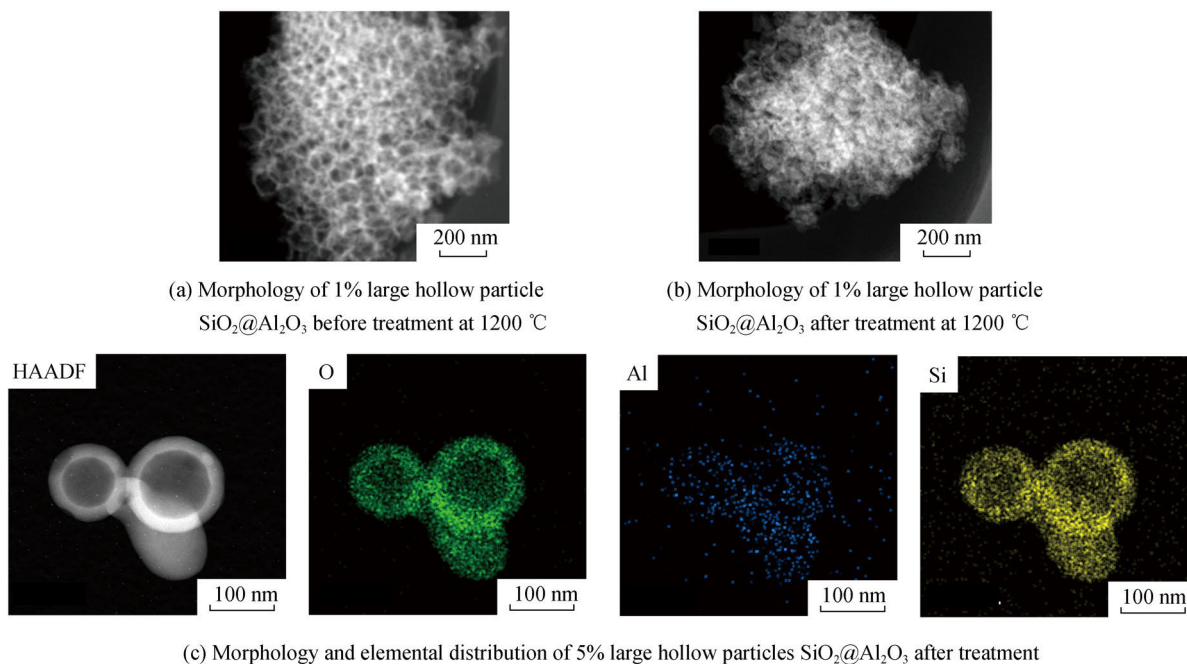


图 6 不同含量 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 大空心颗粒 1200 °C 热稳定性对比: 热处理前后的 TEM 形貌与元素分布
Fig. 6 Comparison of thermal stability at 1200 °C of large hollow particles with different contents of $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$: TEM morphology before and after heat treatment and elemental distribution

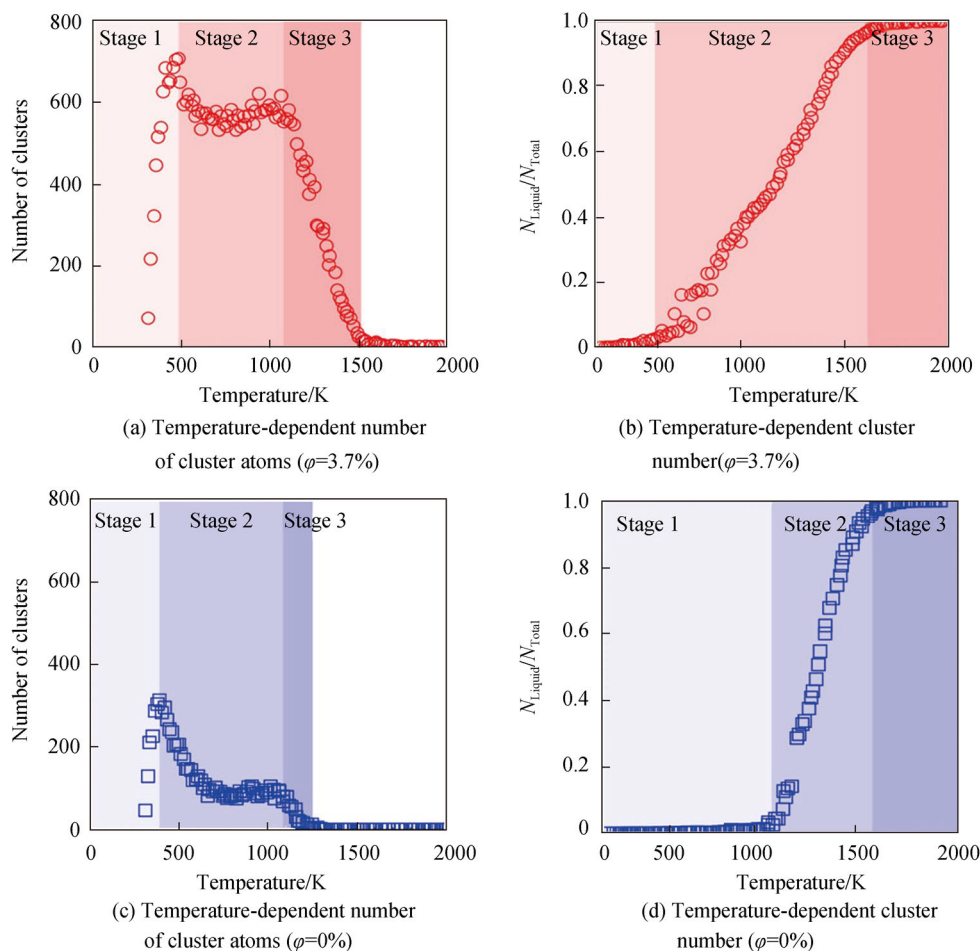


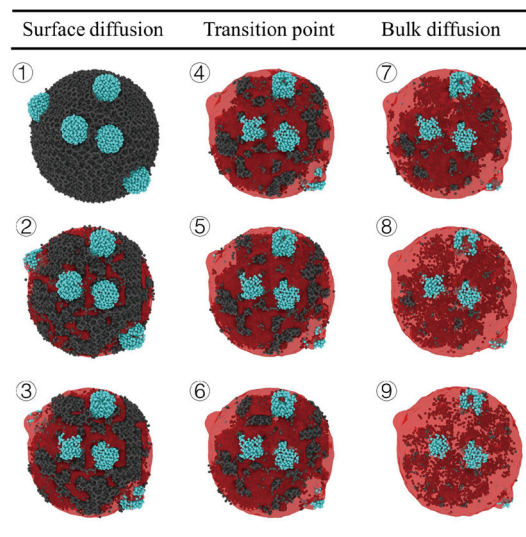
图7 熔化过程大空心颗粒包覆金属氧化物表面的熔化团簇原子个数和团簇数量变化

Fig. 7 Variations in number of atoms of melting clusters, and number of clusters on surface of large hollow particles coated with metal oxides during melting process

原子”团聚及大尺寸团簇形成。当温度达到 1000 K 时，2 类颗粒的团簇数量均显著下降；1300 K 时，未包覆颗粒的团簇数量降至 1，表明其表面熔合基本完成，而含包覆颗粒在 1500 K 时仍维持 3 个团簇（阶段 3）。图 7c 进一步揭示，在低温阶段（阶段 1），包覆层的抑制效应较弱；进入中温阶段（阶段 2），含包覆颗粒的团簇尺寸虽持续增长，但其增长速率显著受限，表明金属氧化物包覆层有效阻止了“类液体原子”间的快速熔合。相比之下，未包覆颗粒（图 7d）在约 1000 K（阶段 3）即发生团簇迅速熔合与颗粒整体熔化。因此，金属氧化物包覆层通过抑制团簇熔合，显著延长了纳米颗粒从团簇稳定增长（阶段 2）向快速完全熔化（阶段 3）的转变过程。

2.4 金属氧化物包覆纳米颗粒的熔化过程

纳米颗粒的熔化过程通常包含 3 个阶段：表面扩散、转变点及体积扩散^[44]。金属氧化物包覆的纳米颗粒亦遵循此规律。图 8 为大空心颗粒包覆金属氧化物烧结的主要阶段。由图 8 可见，随温度升高，



①–⑨ is the melting state of particles with increasing temperature.

图8 大空心颗粒包覆金属氧化物烧结 3 阶段演化：表面扩散–转变点–体积扩散

Fig. 8 Three stages of sintering evolution of metal oxide coated with large hollow particles: surface diffusion–transition point–bulk diffusion

颗粒表面逐渐形成细小的“类液态原子”团簇。当温度进一步升高时,这些团簇相互连接并熔合,促使包覆的金属氧化物快速熔化,在此过程中,掺杂的金属氧化物在“类液态原子”团簇的包覆下快速熔化,但多个金属氧化物的存在对“类液态原子”团簇的扩散和熔合起到了阻碍作用,从而延长了从表面扩散到体积扩散的转变过程。当“类液态原子”团簇在转变点附近快速凝并形成较大团簇时,未覆盖金属氧化物的区域已率先熔化,而覆盖多个金属氧化物的区域则明显阻碍了团簇扩散。随着温度持续升高,“类液态原子”团簇的扩散机制由表面扩散转变为体积扩散。此时,具有相对较低熔点的二氧化硅基体迅速熔化,仅残留少量未熔的金属氧化物颗粒。

3 结论

本工作聚焦突破高温隔热材料高温结构热稳定性、低热导率与低密度难以兼顾的瓶颈,设计并制备了大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 。通过原位烧结实验与分子动力学模拟,获得以下主要结论:

1) 采用硬模板辅助沉淀法制备了 Al_2O_3 均匀包覆的 SiO_2 大空心颗粒(粒径约 130 nm,壁厚约 15 nm)。当 $\text{Al}/\text{Si}=3.9\%$ (质量分数)时,大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 表现出优异的高温热稳定性。过高的掺杂量会形成连续 Al_2O_3 盖层,增大颗粒间接触面积,促进表面传质,反而导致热稳定性下降。

2) 掺杂量为 3.9% 的大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 25~1200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内密度由 $0.268\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 仅微增至 $0.298\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;有效热导率由 $0.036\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 升至 $0.074\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。原位加热 TEM 证实,该样品在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min 后空心结构完整,径向收缩率 < 9%,抗烧结性能显著优于未掺杂的 SiO_2 大空心颗粒(快速烧结失效)。其室温热导率($0.036\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)与未掺杂体系($0.035\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)相当,密度较传统 10 nm 实心 SiO_2 颗粒($0.312\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)降低 14%,表明 Al_2O_3 掺杂在维持材料超低热导率和低密度的前提下,显著提升了高温结构热稳定性,克服了传统改性时高温结构热稳定性与隔热性能的权衡难题。

3) 基于分子动力学模拟,构建了金属氧化物表面掺杂的纳米颗粒模型,研究了其升温过程中的结构演化。基于“类液态原子”团簇识别算法,准确追踪了颗粒表面团簇的动态变化,掺杂的金属氧化物可有效抑制“类液态原子”的表面扩散。

大空心颗粒 $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有低密度、高流动性与高温结构稳定等特性,可与 3D 打印、静电纺

丝等技术结合,为设计满足多元热防护需求的隔热材料提供了新途径,在极端环境热防护领域、轻量化复杂结构增材制造及高性能柔性隔热纤维膜制备等方面具有重要的应用潜力。

参考文献:

- [1] ZHANG Q, HUANG H Y, LEI C S, et al. Review of lightweight, high-temperature thermal insulation materials for aerospace[J]. *Materials*, 2025, 18(10): 2383.
- [2] 姜培学, 金红光. 面向“双碳”目标的能源转化利用领域前沿交叉战略研究[J]. *科学通报*, 2024, 69(34): 5007–5015.
JIANG Peixue, JIN Hongguang. *Chin Sci Bull*, 2024, 69(34): 5007–5015.
- [3] 简洋, 姜勇刚, 冯军宗, 等. 耐水高温隔热材料的制备、性能及应用[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(3): 718–732.
JIAN Yang, JIANG Yonggang, FENG Junzong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(3): 718–732.
- [4] 孙凡惠, 杨金, 郑敏博, 等. 热防护功能纤维与智能纺织品的研究进展[J]. *科学通报*, 2025, 70(17): 2718–2732.
SUN Fanhui, YANG Jin, ZHENG Minbo, et al. *Chin Sci Bull*, 2025, 70(17): 2718–2732.
- [5] 陈欣妍, 陈依玲, 彭馨博, 等. 隔热材料的制备、结构及应用研究进展[J/OL]. *化工学报*, 2025: 1–24. (2025–05–21). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=HGSZ20250520001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
CHEN Xinyan, CHEN Yiling, PENG Xinbo, et al. *China Ind Econ*, 2025: 1–24. (2025–05–21). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=HGSZ20250520001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [6] 李俊宁, 冯志海, 张大海, 等. 可重复使用热防护材料研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2024, 54(2): 1–10.
LI Junning, FENG Zhihai, ZHANG Dahai, et al. *Aerosp Mater Technol*, 2024, 54(2): 1–10.
- [7] 门静, 冯军宗, 姜勇刚, 等. 炭气凝胶的溶胶–凝胶合成工艺及其相关结构研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(8): 2709–2721.
MEN Jing, FENG Junzong, JIANG Yonggang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(8): 2709–2721.
- [8] GUO J R, FU S B, DENG Y P, et al. Hypocrystalline ceramic aerogels for thermal insulation at extreme conditions[J]. *Nature*, 2022, 606(7916): 909–916.
- [9] ZHAO K, YE F, CHENG L F, et al. An overview of ultra-high temperature ceramic for thermal insulation: Structure and composition design with thermal conductivity regulation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(16): 7241–7262.
- [10] 鲁芹, 胡龙飞, 罗晓光, 等. 高超声速飞行器陶瓷复合材料与热结构技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(2): 251–260.
LU Qin, HU Longfei, LUO Xiaoguang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(2): 251–260.
- [11] 赵海峰, 孙文聪, 周丽, 等. 纤维增强 ZrO_2 泡沫陶瓷的制备及导热性能[J]. *功能材料*, 2023, 54(12): 12012–12017.
ZHAO Haifeng, SUN Wencong, ZHOU Li, et al. *J Funct Mater*, 2023, 54(12): 12012–12017.
- [12] 邹婷, 李中林, 王丁, 等. 基于多重扫描速率法的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 煅烧动力学研究[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(2): 106–111.
ZOU Ting, LI Zhonglin, WANG Ding, et al. *Min Metall Eng*, 2024, 44(2): 106–111.

- [13] 徐明俊, 刘庆, 李亮, 等. 低温碳化-高温使用型碳气凝胶复合材料的制备及隔热性能[J]. 复合材料学报, 2025, 42: 1–9.
XUN Mingjun, LIU Qing, LI Liang, et al. Acta Mater Compos Sin, 2025, 42: 1–9.
- [14] TALYZIN I V, SAMSONOV M V, SAMSONOV V M, et al. Size dependence of the melting point of silicon nanoparticles: Molecular dynamics and thermodynamic simulation[J]. Semiconductors, 2019, 53(7): 947–953.
- [15] 王昕, 黄胶, 郑振荣. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶隔热涂层帐篷材料的制备[J]. 印染, 2020, 46(1): 52–55.
WANG Xin, HUANG Jiao, ZHENG Zhenrong. China Dye Finish, 2020, 46(1): 52–55.
- [16] 祝文霞, 王昊, 季惠明, 等. 轻质高强硅氧碳气凝胶的制备及其高温隔热性能[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(9): 2773–2779.
ZHU Wenxia, WANG Hao, JI Huiming, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(9): 2773–2779.
- [17] 倪银毅, 朱家艺, 高燕, 等. 基于三元相变控制的二氧化硅气凝胶制备[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(8): 2685–2694.
NI Yinyi, ZHU Jiayi, GAO Yan, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(8): 2685–2694.
- [18] LIU H, TIAN Y, MOFID S A, et al. Numerical modeling of effective thermal conductivity of hollow silica nanosphere packings[J]. Int J Heat Mass Transf, 2022, 182: 122032.
- [19] 杜寰, 刘珊珊, 张媛媛, 等. 硅基负极材料空心结构构筑与储锂性能[J]. 科学通报, 2024, 69(16): 2145–2156.
DU Huan, LIU Shanlin, ZHANG Yuanyuan, et al. Chin Sci Bull, 2024, 69(16): 2145–2156.
- [20] 肖巍, 蒋青林, 杨欣雨, 等. 模板法合成磷化铁空心纳米棒及其电化学性质[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1724–1732.
XIAO Wei, JIANG Qinglin, YANG Xinyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(7): 1724–1732.
- [21] 李婷, 周文英, 曹丹, 等. 核壳结构粒子/聚合物复合电介质材料研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(1): 60–63.
LI Ting, ZHOU Wenying, CAO Dan, et al. Mod Plast Process Appl, 2021, 33(1): 60–63.
- [22] 李彬, 肖勇山, 刘昭铁, 等. 甲烷重整高性能 $\text{Ni}/\text{SiO}_2@/\text{La}_2\text{O}_3$ 核壳催化剂[J]. 科学通报, 2025, 70(13): 1954–1965.
LI Bin, XIAO Yongshan, LIU Zhaotie, et al. Chin Sci Bull, 2025, 70(13): 1954–1965.
- [23] 周雪, 陈平, 刘莹, 等. ZIF 衍生的中空 $\text{NiS}_2/\text{CoS}_2@/\text{HNC}$ 的制备及储锂性能[J]. 科学通报, 2024, 69(3): 464–472.
ZHOU Xue, CHEN Ping, LIU Ying, et al. Chin Sci Bull, 2024, 69(3): 464–472.
- [24] 张云飞, 秦志峰, 卢建军, 等. 核壳结构 $\text{C}@/\text{Ni}$ 甲烷化催化剂的制备及性能研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2018, 43(6): 11–16.
ZHANG Yunfei, QIN Zhifeng, LU Jianjun, et al. Nat Gas Chem Ind, 2018, 43(6): 11–16.
- [25] 赵毅, 周豪, 李贞, 等. 核壳结构阻燃剂的制备及阻燃策略研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(8): 71–78.
ZHAO Yi, ZHOU Hao, LI Zhen, et al. New Chem Mater, 2023, 51(8): 71–78.
- [26] 展红全, 吴传琦, 宋艺辉, 等. 基于非晶光子晶体结构的釉面可见光反射增强机理[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48: 894–902.
ZHAN Hongquna, WU Chuanqi, SONG Yihui, et al. J Chin Silic Soc, 2020, 48: 894–902.
- [27] 彭倩倩, 房辉, 程志远, 等. 精细氧化铝应用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(7): 118–121.
PENG Qianqian, FANG Hui, CHENG Zhiyuan, et al. China Resour Compr Util, 2023, 41(7): 118–121.
- [28] ZHANG W L, XIAO D H, DING D Y. A first-principles investigation of interfacial properties and electronic structure of SiO_2/Al interface[J]. Comput Mater Sci, 2021, 188: 110228.
- [29] 任河, 佟天白, 刘梅, 等. 氧化铝气凝胶的耐温性能研究[J]. 耐火材料, 2024, 58(4): 297–301.
REN He, TONG Tianbai, LIU Mei, et al. Refractories, 2024, 58(4): 297–301.
- [30] 艾素芬, 王帅, 杨庚翔, 等. 低温真空环境下不同密度二氧化硅气凝胶复合材料隔热性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2023, 50(1): 65–71.
AI Sufen, WANG Shuai, YANG Gengxiang, et al. J Beijing Univ Chem Technol Nat Sci Ed, 2023, 50(1): 65–71.
- [31] 张勇, 高相东, 姚佳祺, 等. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶及纤维增强复合材料制备技术研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(23): 57–65.
ZHANG Yong, GAO Xiangdong, YAO Jiaqi, et al. Mater Rep, 2022, 36(23): 57–65.
- [32] GAO T, JELLE B P, SANDBERG L I C, et al. Monodisperse hollow silica nanospheres for nano insulation materials: Synthesis, characterization, and life cycle assessment[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(3): 761–767.
- [33] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS—A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. Comput Phys Commun, 2022, 271: 108171.
- [34] LECHNER W, DELLAGO C. Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters[J]. J Chem Phys, 2008, 129(11): 114707.
- [35] CHANG C, ZHANG H P, ZHAO R, et al. Liquid-like atoms in dense-packed solid glasses[J]. Nat Mater, 2022, 21(11): 1240–1245.
- [36] 马芳茹, 魏博, 买尔哈巴·阿不都热合曼, 等. 硅铝比对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体微观结构的影响分析[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(4): 189–194.
MA Fangru; WEI Bo; MAIERHABA·Abudourehman, et al. Clean Coal Technol, 2021, 27(4): 189–194.
- [37] SHIRE T, HANLEY K J, STRATFORD K. DEM simulations of polydisperse media: efficient contact detection applied to investigate the quasi-static limit[J]. Comput Part Mech, 2021, 8(4): 653–663.
- [38] MONTI J M, CLEMMER J T, SRIVASTAVA I, et al. Large-scale frictionless jamming with power-law particle size distributions[J]. Phys Rev E, 2022, 106(3): 034901.
- [39] CAI H F, JIANG Y G, FENG J, et al. Nanostructure evolution of silica aerogels under rapid heating from 600 °C to 1300 °C via *in situ* TEM observation[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 12489–12498.
- [40] HE J, ZHAO H Y, LI X L, et al. Large-scale and ultra-low thermal conductivity of ZrO_2 fibrofelt/ $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ aerogels composites for thermal insulation[J]. Ceram Int, 2018, 44(8): 8742–8748.
- [41] ZHANG R B, HOU X B, YE C S, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of anisotropic fibrous porous mullite-zirconia composites produced using Sol-gel impregnation[J]. J Alloys Compd, 2017, 699: 511–516.
- [42] YU H J, TONG Z W, ZHANG B J, et al. Thermal radiation shielded, high strength, fire resistant fiber/nanorod/aerogel composites fabricated by *in situ* growth of TiO_2 nanorods for thermal insulation[J]. Chem Eng

J, 2021, 418: 129342.

- [43] ZHONG Y, ZHANG J J, WU X D, et al. Carbon-fiber felt reinforced carbon/alumina aerogel composite fabricated with high strength and low thermal conductivity[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2017, 84(1): 129–134.
- [44] YANG M Y, TANG G H, SHENG Q, et al. Atomic-level sintering mechanism of silica aerogels at high temperatures: Structure evolution and solid thermal conductivity[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2022, 199: 123456.

作者贡献声明:

司巧玲: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿、绘制图表、审阅与修订

杨铭扬: 模型算法、软件使用、验证、审阅与修订

杨 睿: 调查研究、提供资源、审阅与修订

唐桂华: 设计研究方法和实验方案、验证、获取资助、设计项目管理、监督指导、审阅与修订

Structural Stability of SiO₂@Al₂O₃ Hollow Particles at High Temperature

SI Qiaoling, YANG Mingyang, YANG Rui, TANG Guihua

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an 710049, China)

Extended Abstract

Introduction Cutting-edge technologies such as hypersonic vehicles and reusable launch systems impose stringent requirements on thermal protection system, demanding for ultra-lightweight materials with extremely low thermal conductivity and high-temperature stability. Conventional SiO₂ aerogels suffer from rapid sintering and densification at elevated temperatures, leading to pore collapse and decline in thermal insulation performance. Although introducing high-melting-point oxides or increasing particle size can delay the sintering process, it often results in a trade-off between thermal stability and insulation performance. To overcome this bottleneck, a hollow-core-shell synergistic design strategy is proposed. This approach is expected to simultaneously maintain low density and low thermal conductivity, while significantly enhancing the material's thermal stability *via* coupling the effects of micro-nano pore regulation and interfacial phonon scattering. In this work, the influence of Al₂O₃ coating thickness on the density, thermal conductivity, and thermal stability of large hollow particles of SiO₂ coated with Al₂O₃ (SiO₂@Al₂O₃) was investigated. The evolution behavior of this composite structure at high temperatures was elucidated, and the mechanism by which the Al₂O₃ shell could suppress a liquid-like atomic diffusion was revealed, providing some insights and theoretical guidance for the development of next-generation high-performance thermal insulation materials.

Methods A hard-template-assisted precipitation method was employed to synthesize SiO₂@Al₂O₃ hollow particles. Polystyrene microspheres were used as templates, on which SiO₂ was deposited to form large hollow structures. After calcination to remove the PS cores, SiO₂ hollow particles were obtained. The SiO₂ particles were dispersed in an aqueous phase, and Al(OH)₃ was *in-situ* precipitated on their surfaces *via* the dropwise addition of AlCl₃ and NaOH solutions with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as a dispersant. Subsequent high-temperature calcination converted the hydroxide layer into an Al₂O₃ coating, yielding SiO₂@Al₂O₃ core-shell hollow particles. A series of samples with different Al/Si mass ratios (*i.e.*, 1%, 5%, and 10%) were prepared *via* adjusting the amount of AlCl₃. The morphological evolution of the materials at 25–1200 °C was monitored in real time by *in-situ* transmission electron microscopy. The effective thermal conductivity of the samples at 25–1100 °C was measured by a Hot Disk thermal constants analyzer and the laser flash method. Furthermore, the molecular dynamics simulations were performed by Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), and a “liquid-like atom” cluster identification algorithm was applied to reveal the mechanism by which the Al₂O₃ shell could suppress surface diffusion and particle sintering in an atomic scale.

Results and discussion The results of *in-situ* TEM sintering experiments reveal that uncoated SiO₂ hollow particles exhibit significant shrinkage and rupture at 1200 °C for only 2 min. In contrast, the sample coated with 3.9% Al₂O₃ (the sample with Al/Si of 5%) maintains its hollow structure after 30 min under the same conditions, with a linear shrinkage ratio of below 9%. However, the excessive coating (*e.g.*, 10%) leads to the formation of a continuous Al₂O₃ layer between particles, increasing the effective contact area and promoting high-temperature mass transport and densification. The thermal property measurements further demonstrate that the 3.9% Al₂O₃-coated sample exhibits an ultralow effective thermal conductivity of 0.036 W·m⁻¹·K⁻¹ at 25 °C, and a moderate increase to 0.074 W·m⁻¹·K⁻¹ at 1100 °C, indicating the excellent high-temperature thermal insulation performance. The initial density of this sample is 0.268 6 g·cm⁻³, which is 14% lower than that of SiO₂ solid nanoparticles with the size of 10 nm and shows a minimal variation (*i.e.*, 0.268 6–0.298 8 g·cm⁻³) at 25–1200 °C. Its effective thermal conductivity remains below that of various fiber-reinforced aerogel systems in the literature. The molecular dynamics simulations based on LAMMPS reveal the atomic-scale mechanism underlying the high-temperature stability of the Al₂O₃ shell. During heating, the number of “liquid-like atom” clusters increases continuously, while effectively suppressing their size growths. This behavior significantly delays the kinetics of cluster coalescence, elevating the surface fusion completion temperature from approximately 1000 K in the uncoated system to 1500 K. The Al₂O₃ shell effectively delays the transition from surface diffusion-dominated sintering to volume diffusion-dominated sintering,

providing the related mechanism and theoretical foundation for overcoming the intrinsic trade-off between low thermal conductivity and high-temperature stability.

Conclusions This study proposed a “large hollow structure with Al₂O₃ shell” synergistic design, enabling the controllable fabrication of SiO₂@Al₂O₃ particles that could combine a structural stability at 1200 °C with ultralow thermal conductivity and low density. At 3.9% Al₂O₃ coating, the particles maintained a shrinkage ratio of below 9% after 30-min high-temperature exposure. The effective thermal conductivity increased modestly from 0.036 W·m⁻¹·K⁻¹ at 25 °C to 0.074 W·m⁻¹·K⁻¹ at 1100 °C, while the density was 14% lower than that of conventional SiO₂ solid nanoparticles with the size of 10 nm. The *in-situ* TEM spectra and molecular dynamics simulations confirmed that the Al₂O₃ shell significantly delayed sintering *via* suppressing cluster coalescence and the surface diffusion of liquid-like atoms, thus elucidating the high-temperature stabilization mechanism across multiple scales. This strategy could provide both experimental and theoretical foundations for controllable preparation of lightweight and high-temperature thermal insulating materials, offering a substantial engineering value for thermal protection in extreme environments and for additive manufacturing of complex lightweight thermal structures.

Keywords large hollow particle silica@alumina; molecular dynamics simulation; high-temperature structural stability; low thermal conductivity; *in situ* sintering test