

中空 TiO_2 微球的制备及其对聚丙烯酸酯薄膜保温性能的影响

鲍 艳, 康巧玲

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 以阳离子 PS 微球为模板, 钛酸四丁酯为钛源, 氨水为催化剂制备中空 TiO_2 微球, 通过物理共混法将中空 TiO_2 微球引入到聚丙烯酸酯薄膜中, 考察了中空 TiO_2 微球的空心粒径及用量对复合薄膜光反射性、导热系数及力学性能的影响。结果表明: 中空 TiO_2 微球的引入可显著提升聚丙烯酸酯薄膜的各项性能, 中空 TiO_2 微球的空心粒径和用量对复合薄膜的性能有不同程度的影响, 随着中空 TiO_2 微球空心粒径和用量的增加, 复合薄膜的性能基本呈现先提升后降低的趋势, 其中当中空 TiO_2 微球空心粒径为 300 nm、用量为 1% 时, 所制备的复合薄膜保温性能和力学性能最优。

关 键 词: 中空二氧化钛微球; 聚丙烯酸酯; 复合薄膜; 保温性能; 力学性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Fabrication of Hollow TiO_2 Spheres and Their Effect on Thermal Insulation Property of Polyacrylate Film

BAO Yan, KANG Qiao-Ling

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Hollow TiO_2 microspheres were fabricated with PS as template, tetrabutyl titanate as titanium resource and ammonium as catalyst. Then, hollow TiO_2 microspheres were introduced into polyacrylate emulsion by physical blending method. The effect of hollow size and dosage of hollow TiO_2 microspheres on light reflection, thermal conductivity and mechanical property of composite film were investigated. The results show that hollow TiO_2 microspheres can significantly improve the properties of polyacrylate film. The hollow size and dosage of hollow TiO_2 microspheres have different degree influence on properties of composite film. The properties of composite film firstly increase and then decrease with increasing of hollow size and dosage of hollow TiO_2 microspheres. When the hollow diameter and the dosage of hollow TiO_2 microspheres is 300 nm and 1%, respectively, the thermal insulation properties and mechanical properties of the composite membrane are optimal.

Key words: Hollow TiO_2 spheres; polyacrylate; composite film; thermal insulation; mechanical property

近年来中空微球引起了人们的极大兴趣, 这类材料具有独特的形态、比表面积大、密度低、稳定性好, 粒径在纳米级至微米级^[1-4]。尤其是金属氧化物中空微球由于具有良好的光学性能、电性能、磁

性能等, 在隔热保温材料^[5]、生物传感器^[6-9]、光催化^[10-14]、锂离子电池、药物传送及太阳能电池等^[15-16]方面得到了广泛应用。二氧化钛具有强的红外线反射能力、氧化活性高、化学稳定性好、无毒、成本

收稿日期: 2016-08-29; 收到修改稿日期: 2016-10-14

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0885); 国家自然科学基金(21376145); 陕西科技大学科研创新团队项目(TD12-03)

Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-13-0885); National Natural Science Foundation of China (21376145); Scientific Research Group of Shaanxi University of Science and Technology (TD12-03)

作者简介: 鲍 艳(1981-), 女, 教授. E-mail: baoyan0611@126.com

低和无污染等优点^[17], 成为极具前途的绿色环保型功能材料。中空结构的二氧化钛不但具备一般大孔和中孔材料的特性, 而且具备其它材料所不能及的一些优异性能, 如在可见光下的透明性、良好的热阻隔性和反射性。目前制备中空 TiO_2 微球的方法主要有: 硬模板法^[18-20](聚合物微球、C 微球)、软模板法^[21-23](微乳液滴、离子液体以及气泡等)和无模板法^[24-27](奥斯特瓦尔德熟化法、柯肯达尔效应), 其中硬模板法由于中空微球的尺寸及壁厚易于调控、且不易变形而得到了广泛研究。

聚丙烯酸酯乳液具有优良的耐候性、耐碱性和粘着力, 且生产工艺简单、成本低廉, 广泛用于涂料、粘合剂和皮革制造等领域^[28-29]。然而, 聚丙烯酸酯还存在着一些缺陷, 且功能不突出。为了改善聚丙烯酸酯的缺点并赋予其功能性, 研究者们多通过引入有机硅、有机氟或是纳米粒子等对聚丙烯酸酯进行改性。也有研究者将具有中空结构的物质引入聚丙烯酸酯中提高其卫生性能^[30], 但有关提升聚丙烯酸酯保温性的研究还较少报道。

为了获得具有良好保温性能的聚丙烯酸酯薄膜, 本工作采用硬模板法制备中空 TiO_2 微球, 然后通过物理共混法将其引入聚丙烯酸酯乳液中, 并研究了中空 TiO_2 微球空腔直径及用量对聚丙烯酸酯薄膜保温性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验原料

钛酸四丁酯(TBT), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 阳离子聚苯乙烯微球(PS), 自制; 聚丙烯酸酯乳液, 自制。

1.2 中空 TiO_2 微球的制备

将 0.09 g 阳离子 PS 乳液加入到 100 mL 无水乙醇中超声分散均匀, 然后将其转移至装有搅拌器和冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 并加入 10 mL 10%TBT 的无水乙醇溶液。在搅拌条件下, 缓慢滴加氨水的无水乙醇溶液至 pH 为 10, 80℃下反应 6 h, 离心、无水乙醇洗涤、干燥, 获得 PS/ TiO_2 核壳微球。500℃煅烧 3 h, 得到中空 TiO_2 微球。

1.3 聚丙烯酸酯/中空 TiO_2 复合薄膜的制备

将中空 TiO_2 微球与 0.05 g PVP 超声分散在水中, 然后加入到盛有聚丙烯酸酯乳液的三口烧瓶中, 80℃下搅拌 6 h, 即得聚丙烯酸酯/中空 TiO_2 复合乳液。

将 35 g 复合乳液倒在聚四氟乙烯板上室温成膜, 即得聚丙烯酸酯/中空 TiO_2 复合薄膜。

1.4 测试与表征

采用 S-4800 型扫描电子显微镜和 JEM-3010 型透射电子显微镜观察中空 TiO_2 微球的形貌以及微球在薄膜中的状态; 用日本理学 (Rigaku, D/max-2200)X 射线衍射仪表征中空 TiO_2 微球的结构组成; 采用 ASAP2460 比表面仪测定中空微球的比表面积、孔容; 用 TC-3000 导热系数仪测定聚丙烯酸酯/中空 TiO_2 复合薄膜的导热系数; 用 Cary-5000 紫外-可见-近红外分光光度计测定聚丙烯酸酯/中空 TiO_2 复合薄膜的光反射率; 用高铁 AI-3000 型拉力试验机测定聚丙烯酸酯/中空 TiO_2 复合薄膜的抗张强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 中空 TiO_2 微球的形貌及组成

图 1 为制备的中空 TiO_2 微球的 SEM 和 TEM 照片。如图 1(a)所示, 中空 TiO_2 具有良好的球形结构, 且其内部呈现典型的中空结构, 直径约为 200 nm。从其放大照片(图 1(b))可知中空 TiO_2 微球由尺寸约为 20 nm 的 TiO_2 纳米颗粒聚集而成。TEM 照片(图 1(c)和图 1(d))也显示制备的 TiO_2 微球具有明显的中空结构。

图 2 为所制备的中空 TiO_2 微球的 XRD 图谱, 呈现典型的锐钛矿相, 没有出现杂质峰, 也没有出现金红石相和板钛矿相 TiO_2 峰。产物的衍射峰尖锐, 表明所制备的中空 TiO_2 微球具有高的结晶度。

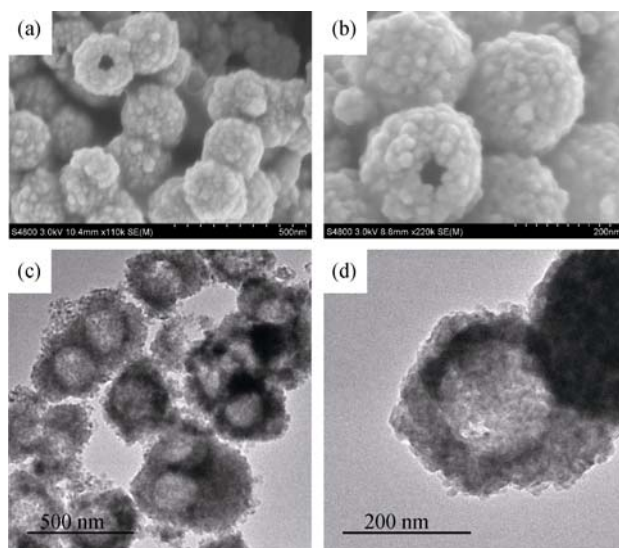


图 1 中空 TiO_2 微球的 SEM 及 TEM 照片
Fig. 1 SEM and TEM images of hollow TiO_2 spheres
(a, b) SEM images; (c, d) TEM images

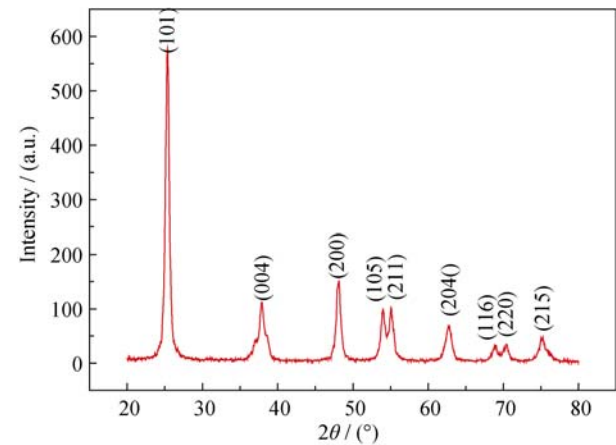


图 2 中空 TiO₂ 微球的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD pattern of hollow TiO₂ spheres

2.2 中空 TiO₂ 微球空心粒径对复合薄膜性能的影响

聚丙烯酸酯薄膜的保温性能一般采用导热系数和光反射率来表示。通常导热系数越低, 光反射率越高, 聚丙烯酸酯薄膜的保温性能越好。导热系数主要与材料的孔容、孔隙率密切相关, 孔容越大, 孔隙率越高、导热系数越低^[31]。图 3 为中空 TiO₂ 微球空心粒径对聚丙烯酸酯薄膜导热系数的影响。由图 3 可知, 与纯聚丙烯酸酯薄膜相比, 引入中空 TiO₂ 微球后复合薄膜的导热系数明显降低。这是由于中空结构可以储存大量的空气^[32], 且粒子与聚丙烯酸酯之间存在的界面孔隙也可储存一定量的空气, 而空气是最好的保温材料之一^[33], 因此导热系数显著降低。

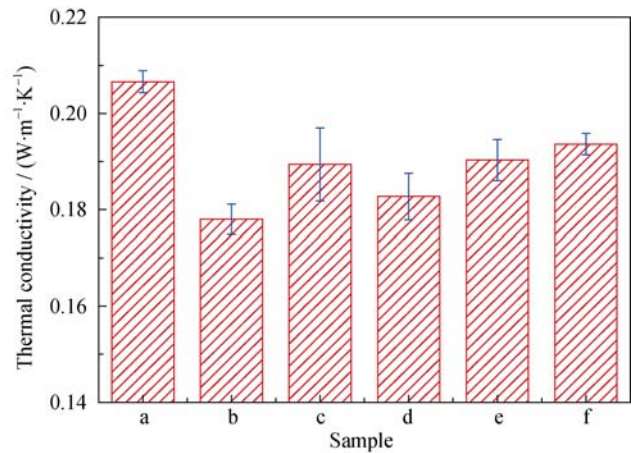


图 3 中空 TiO₂ 微球空心粒径对聚丙烯酸酯薄膜导热系数的影响
Fig. 3 Effect of hollow cavity of hollow TiO₂ spheres on thermal conductivity of polyacrylate film
(a) Pure polyacrylate film; (b-f) Composite films containing hollow TiO₂ spheres with hollow diameter of 150, 200, 300, 400, and 500 nm, respectively

随着中空 TiO₂ 微球的粒径增加, 导热系数呈现递增趋势, 当中空 TiO₂ 微球空心粒径为 150 nm 时, 复合薄膜的导热系数最低, 保温性能最好, 这是由中空 TiO₂ 微球与聚丙烯酸酯间产生的界面孔隙及中空 TiO₂ 微球的孔容和孔隙率等共同引起的。由图 4 聚丙烯酸酯/中空 TiO₂ 复合薄膜截面的 SEM 照片可知, 中空 TiO₂ 微球在聚丙烯酸酯薄膜中完整存在(箭头指示)。由于在制备不同空心粒径的中空 TiO₂ 微球时, 所采用的模板 PS 微球的质量和钛源 TBT 的质量均相同。模板质量相同, 表示模板的总体积相同, 但由于其粒径大小不同, 导致模板的数目不同。TBT 质量相同则生成的 TiO₂ 质量相同, 由于最终模板被全部除去, 因此 TBT 的质量决定着中空 TiO₂ 微球的质量。由于复合薄膜中添加的中空 TiO₂ 微球量相同, 因此由不同空心粒径的中空 TiO₂ 微球引入到聚丙烯酸酯薄膜中的总的空腔体积相同, 但是当空心粒径较小时, 中空 TiO₂ 微球的数目较多, 两相间的界面孔隙较多。另一方面, 中空 TiO₂ 微球的 BET 及 BJH 表征结果显示(见表 1), 当中空 TiO₂ 微球的空心粒径较小时(以 150 nm 为代表), 其比表面积、孔体积及孔径分布较大, 因此由孔隙率与孔容的换算关系可知, 其孔隙率较大。

其中 $P_{\text{孔隙率}} = 1 - \frac{V_{\text{TiO}_2}}{V_{\text{TiO}_2} + V_{\text{总孔容}}}$

图 5 为中空 TiO₂ 微球空心粒径对聚丙烯酸酯薄膜光反射率的影响, 由图 5 可知不同空心粒径的中空 TiO₂ 微球对聚丙烯酸酯薄膜的光反射率均有显著提升, 尤其在可见光区(400~800 nm), 其光反射

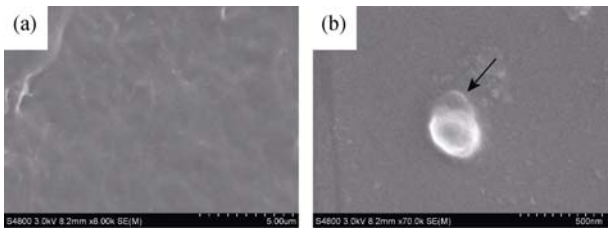


图 4 (a)纯聚丙烯酸酯薄膜(b)聚丙烯酸酯/中空 TiO₂ 微球复合薄膜的截面 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of (a) polyacrylate thin films and (b) composite thin films

表 1 中空 TiO ₂ 微球的比表面积、孔体积及平均孔径 Table1 Specific surface area, pore volume, average pore size of hollow TiO ₂ spheres samples			
Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size / nm
150 nm	58.2790	0.005458	33.2
500 nm	50.9239	0.002651	14.5

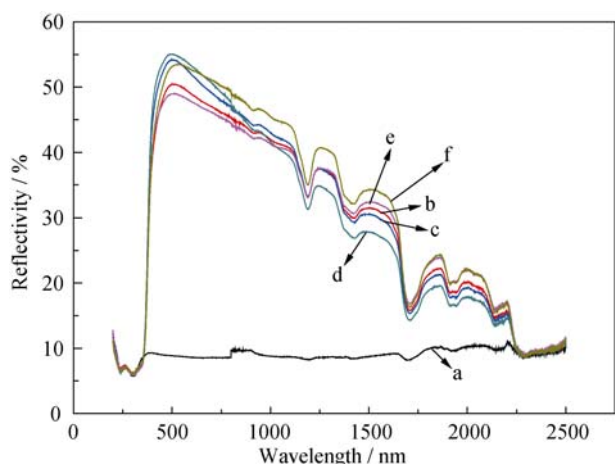


图 5 中空 TiO_2 微球空心粒径对聚丙烯酸酯薄膜光反射率的影响

Fig. 5 Effect of hollow cavity of hollow TiO_2 spheres on light reflectivity of polyacrylate film

(a) Pure polyacrylate film; (b-f) Composite films containing hollow TiO_2 spheres with hollow diameter of 150, 200, 300, 400, and 500 nm, respectively

率可达 55%。这是由于 TiO_2 粒子本身具有良好的光反射性能^[34], 且空腔结构可以发生多级光反射的缘故^[35]。根据文献报道, 空心体积对光反射率有很大的影响^[36], 图 5 的光反射率结果显示中空 TiO_2 微球的空心粒径对聚丙烯酸酯薄膜的光反射率影响不大, 这主要是因为虽然中空 TiO_2 微球的空心粒径发生了变化, 但引入到聚丙烯酸酯基体中的中空 TiO_2 微球的质量相同, 由中空 TiO_2 微球空心结构所带来的总的空心体积相同, 因此对光的反射率相差不大。

图 6 为中空 TiO_2 微球空心粒径对聚丙烯酸酯薄膜抗张强度与断裂伸长率的影响。抗张强度是指材

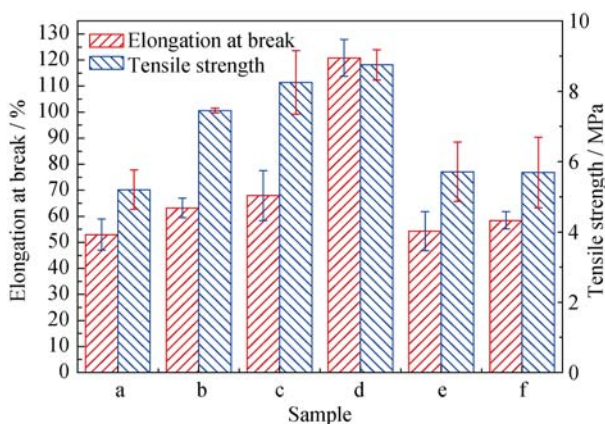


图 6 中空 TiO_2 微球空心粒径对聚丙烯酸酯薄膜力学性能的影响

Fig. 6 Effect of hollow cavity of hollow TiO_2 spheres on tensile strength and elongation at break of polyacrylate film

(a) Pure polyacrylate film; (b-f) Composite films containing hollow TiO_2 spheres with hollow diameter of 150, 200, 300, 400, and 500 nm, respectively

料受到外界拉力时抵抗破坏的能力, 可以表征材料的强度。断裂伸长率是指材料在外力作用下发生断裂时的形变量, 主要用于衡量材料的韧性。由图 6 可知, 在聚丙烯酸酯中引入中空 TiO_2 微球后复合薄膜的力学性能与纯聚丙烯酸酯薄膜相比均有所提升。这主要是因为以下三个方面的原因造成的: (1)在变形过程中, 中空 TiO_2 粒子的存在造成应力集中效应, 引发粒子周围的基体产生屈服(空化、银纹、剪韧带等), 这种基体的屈服将吸收大量的变形功, 产生增韧; (2)中空 TiO_2 微球是刚性粒子, 刚性粒子的存在能够阻止裂纹的拓展或者钝化终止裂纹; (3)由于所制备的中空 TiO_2 微球的粒径较小, 比表面积较大, 表面的物理和化学缺陷较多, 粒子与高分子链发生物理和化学结合的机会较多, 因而与基体的接触面积大, 薄膜受到冲击时会产生很多的微裂纹, 能够吸收更多的冲击能。因此会产生同步增强增韧的特性^[37]。随着中空 TiO_2 微球空心粒径的增大, 复合薄膜的抗张强度与断裂伸长率均先增大后减小, 当中空 TiO_2 微球空心粒径为 300 nm 时, 复合薄膜的抗张强度和断裂伸长率最佳。这是因为: 当中空 TiO_2 微球空心粒径过大时, 一方面引入到薄膜中的中空 TiO_2 微球的数目较少, 另一方面大尺寸中空 TiO_2 微球的存在使薄膜局部受力^[38], 产生应力集中效应, 因此薄膜的力学性能有所下降; 当中空 TiO_2 微球空心粒径过小时, 虽然引入到薄膜中的中空 TiO_2 微球的数目较多, 但是中空 TiO_2 微球易于团聚, 因此力学性能提升不大。研究结果表明只有当中空 TiO_2 微球的空心粒径处于合适范围时, 才能真正有效地提升复合薄膜的力学性能。

2.3 中空 TiO_2 微球用量对复合薄膜性能的影响

图 7 为中空 TiO_2 微球用量对复合薄膜导热系数的影响, 由图 7 可知, 随着中空 TiO_2 微球用量的增加, 复合薄膜的导热系数呈先增大后基本不变的趋势, 这主要是由于过多的中空 TiO_2 微球在聚丙烯酸酯乳液中不能较好地分散, 粒子发生团聚导致对热量的阻隔效果不大, 表明中空 TiO_2 微球的引入量应在合适的范围内^[39]。

图 8 为中空 TiO_2 微球用量对复合薄膜光反射率的影响, 从图 8 可以看出, 随着中空 TiO_2 微球用量的增加, 复合薄膜的光反射率提高, 当中空 TiO_2 微球用量为 3% 时, 复合薄膜的光反射率达最高; 继续增加中空 TiO_2 微球用量, 复合薄膜的光反射率基本不再发生变化。这是因为随着中空 TiO_2 微球用量的增加, 复合薄膜中 TiO_2 的质量及数目均增加, 光反射作用增大, 当中空 TiO_2 微球用量达一定值后, 继续增加其用量, 中空 TiO_2 微球在有机相中的分散性

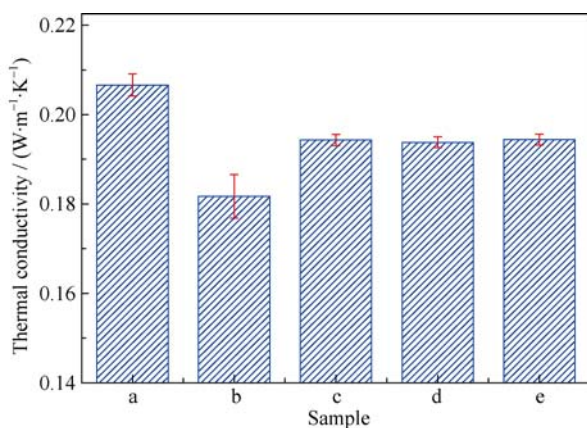


图7 中空 TiO₂ 微球用量对聚丙烯酸酯薄膜导热系数的影响
Fig. 7 Effect of hollow TiO₂ spheres content on thermal conductivity of polyacrylate film
(a) Pure polyacrylate film; (b-e) Composite films containing hollow TiO₂ spheres of 1%, 2%, 3% and 4%, respectively

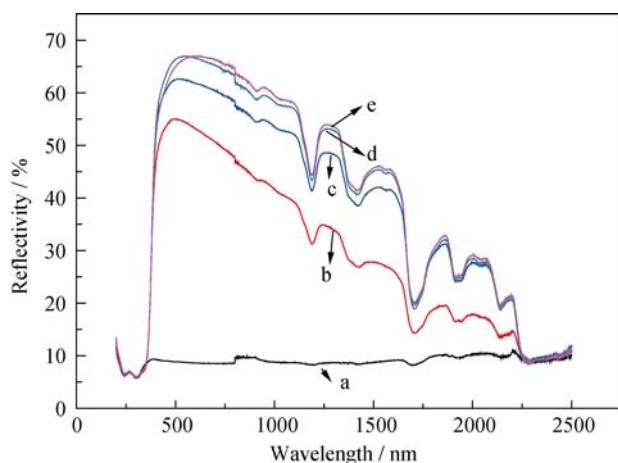


图8 中空 TiO₂ 微球用量对聚丙烯酸酯薄膜光反射率的影响
Fig. 8 Effect of hollow TiO₂ spheres content on light reflectivity of polyacrylate film
(a) Pure polyacrylate film; (b-e) Composite films containing hollow TiO₂ spheres of 1%, 2%, 3% and 4%, respectively

变差, 真正起光反射作用的中空 TiO₂ 微球的数目变化不大, 因此光反射率变化不大^[40]。

图9 为中空 TiO₂ 微球用量对聚丙烯酸酯薄膜抗张强度与断裂伸长率的影响。由图9 可知随着中空 TiO₂ 微球用量的增加, 复合薄膜的抗张强度与断裂伸长率呈先增加后下降的趋势。当添加量为 1% 时, 中空 TiO₂ 微球对聚丙烯酸酯薄膜的增强增韧效果最佳。继续增加中空 TiO₂ 微球用量, 复合薄膜的力学性能有所降低, 这是因为当中空 TiO₂ 微球用量过大时, 粒子容易发生团聚, 在薄膜中的分散性下降, 从而容易产生局部应力集中, 在受到外力作用时团聚位置更加容易断裂而导致复合薄膜的力学性能下降^[30]。

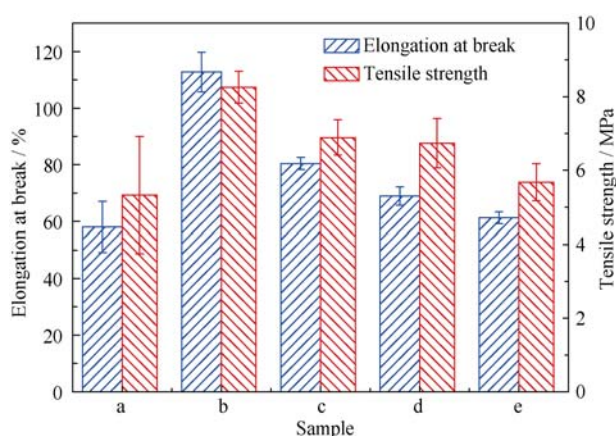


图9 中空 TiO₂ 微球用量对聚丙烯酸酯薄膜抗张强度与断裂伸长率的影响
Fig. 9 Effect of hollow TiO₂ spheres content on tensile strength and elongation at break of polyacrylate film
(a) Pure polyacrylate film; (b-e) Composite films containing hollow TiO₂ spheres of 1%, 2%, 3% and 4%, respectively

3 结论

- 1) 采用硬模板法成功制备了形貌规整的中空 TiO₂ 微球。
- 2) 中空 TiO₂ 微球的加入可大幅度提升聚丙烯酸酯薄膜的保温性能和力学性能。
- 3) 中空 TiO₂ 微球的空心粒径和用量对聚丙烯酸酯薄膜的各项性能均有显著影响。与聚丙烯酸酯薄膜相比, 当中空 TiO₂ 微球空心粒径为 300 nm、用量为 1% 时, 复合薄膜的光反射率提高了 580.08%, 导热系数降低了 14.12%, 抗张强度提升了 68.29%, 断裂伸长率提升了 128.07%。

参考文献:

- [1] YIN L W, BANDO Y, LI M S, *et al.* Growth of semiconducting GaN hollow spheres and nanotubes with very thin shells via a controllable liquid gallium-gas interface chemical reaction. *Small*, 2005, **1(11)**: 1094-1099.
- [2] WANG W S, ZHEN L, XU C Y, *et al.* Aqueous solution synthesis of Cd(OH)₂ hollow microspheres via Ostwald ripening and their conversion to CdO hollow microspheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112(37)**: 14360-14366.
- [3] ZHOU L, ZHAO D, LOU X W. Double-shelled CoMn₂O₄ hollow microcubes as high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2012, **24(6)**: 745-748.
- [4] JOO J B, ZHANG Q, LEE I, *et al.* Mesoporous anatase titania hollow nanostructures through silica-protected calcination. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22(1)**: 166-174.
- [5] 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. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(3)**: 761-767.
- [6] HAN L, LIU R, LI C, *et al.* Controlled synthesis of double-shelled

- CeO₂ hollow spheres and enzyme-free electrochemical bio-sensing properties for uric acid. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(33)**: 17079–17085.
- [7] ZENG Y, WANG X, WANG H, *et al.* Multi-shelled titania hollow spheres fabricated by a hard template strategy: enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communications*, 2010, **46(24)**: 4312–4314.
- [8] ZHANG H, DU G, LU W, *et al.* Porous TiO₂ hollow nanospheres: synthesis, characterization and enhanced photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 2012, **14(10)**: 3793–3801.
- [9] XI G, YAN Y, MA Q, *et al.* Synthesis of multiple-shell WO₃ hollow spheres by a binary carbonaceous template route and their applications in visible-light photocatalysis. *Chemistry—A European Journal*, 2012, **18(44)**: 13949–13953.
- [10] WANG B, CHEN J S, WU H B, *et al.* Quasiemulsion-templated formation of α -Fe₂O₃ hollow spheres with enhanced lithium storage properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133(43)**: 17146–17148.
- [11] YAO Y, MCDOWELL M T, RYU I, *et al.* Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano letters*, 2011, **11(7)**: 2949–2954.
- [12] JIN L, XU L, MOREIN C, *et al.* Titanium containing γ -MnO₂ (TM) hollow spheres: one-step synthesis and catalytic activities in Li/air batteries and oxidative chemical reactions. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20(19)**: 3373–3382.
- [13] ZHOU J K, LV L, YU J, *et al.* Synthesis of self-organized polycrystalline F-doped TiO₂ hollow microspheres and their photocatalytic activity under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112(14)**: 5316–5321.
- [14] CHEN J S, LOU X W D. SnO₂-based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries. *small*, 2013, **9(11)**: 1877–1893.
- [15] CHEN Y, CHEN H R, SHI J L. Construction of homogeneous/heterogeneous hollow mesoporous silica nanostructures by silica-etching chemistry: principles, synthesis, and applications. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **47(1)**: 125–137.
- [16] WU D, ZHU F, LI J, *et al.* Monodisperse TiO₂ hierarchical hollow spheres assembled by nanospindles for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(23)**: 11665–11671.
- [17] AGRAWAL M, PICH A, ZAFEIROPOULOS N E, *et al.* Fabrication of hollow titania microspheres with tailored shell thickness. *Colloid and Polymer Science*, 2008, **286(5)**: 593–601.
- [18] ZHANG K, ZHANG X, CHEN H, *et al.* Hollow titania spheres with movable silica spheres inside. *Langmuir*, 2004, **20(26)**: 11312–11314.
- [19] LI Y, KUNITAKE T, FUJIKAWA S. Efficient fabrication and enhanced photocatalytic activities of 3D-ordered films of titania hollow spheres. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110(26)**: 13000–13004.
- [20] LI H, HA C S, KIM I. Facile fabrication of hollow silica and titania microspheres using plasma-treated polystyrene spheres as sacrificial templates. *Langmuir*, 2008, **24(19)**: 10552–10556.
- [21] LI X, XIONG Y, LI Z, *et al.* Large-scale fabrication of TiO₂ hierarchical hollow spheres. *Inorganic Chemistry*, 2006, **45(9)**: 3493–3495.
- [22] NAKASHIMA T, KIMIZUKA N. Interfacial synthesis of hollow TiO₂ microspheres in ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125(21)**: 6386–6387.
- [23] BALA H, YU Y, ZHANG Y. Synthesis and photocatalytic oxidation properties of titania hollow spheres. *Materials Letters*, 2008, **62(14)**: 2070–2073.
- [24] SHANG S, JOAO X, CHEN D. Template-free fabrication of TiO₂ hollow spheres and their photocatalytic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4(2)**: 860–865.
- [25] REN L, LI Y, HOU J, *et al.* Preparation and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystals with internal pores. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(3)**: 1608–1615.
- [26] LI D, QIN Q, DUAN X, *et al.* General one-pot template-free hydrothermal method to metal oxide hollow spheres and their photocatalytic activities and lithium storage properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(18)**: 9095–9100.
- [27] ZHUANG Y, SUN J, GUAN M. Template free preparation of TiO₂/C core-shell hollow sphere for high performance photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **662**: 84–88.
- [28] VAZ F A S, DE CASTRO P M, MOLINA C, *et al.* External polyacrylate-coating as alternative material for preparation of photopolymerized Sol-Gel monolithic column. *Talanta*, 2008, **76(1)**: 226–229.
- [29] BAO Y, SHI C, YANG Y, *et al.* Effect of hollow silica spheres on water vapor permeability of polyacrylate film. *RSC Advances*, 2015, **5(15)**: 11485–11493.
- [30] BAO Y, YANG Y, MA J. Fabrication of monodisperse hollow silica spheres and effect on water vapor permeability of polyacrylate membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **407**: 155–163.
- [31] YUE Q, LI Y, KONG M, *et al.* Ultralow density, hollow silica foams produced through interfacial reaction and their exceptional properties for environmental and energy applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(32)**: 12041–12046.
- [32] LI B, YUANG J, AN Z, *et al.* Effect of microstructure and physical parameters of hollow glass microsphere on insulation performance. *Materials Letters*, 2011, **65(12)**: 1992–1994.
- [33] QIAN BO ZHANG, ZHU JIAN FANG. Technology progress of thermal insulation materials of building energy efficiency. *Journal of Building Energy Efficiency*, 2009, **37(2)**: 56–60.
- [34] TACHIBANA Y, HARA K, SAYAMA K, *et al.* Quantitative analysis of light-harvesting efficiency and electron-transfer yield in ruthenium-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Chemistry of Materials*, 2002, **14(6)**: 2527–2535.
- [35] T LI H, BIAN Z, ZHU J, *et al.* Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129(27)**: 8406–8407.
- [36] LEE J, HWANG S H, YUN J, *et al.* Fabrication of SiO₂/TiO₂ double-shelled hollow nanospheres with controllable size via Sol-Gel reaction and sonication-mediated etching. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(17)**: 15420–15426.
- [37] BAO Y, LI MIAO, MA J. The effect of hollow SiO₂ spheres on thermal insulation property of polyacrylate film. *Journal of Functional Materials*, 2016, **47(7)**: 7022–7027.
- [38] LEI ZHUO YAN, WANG ZHI, FAN HENG BING. Effect of B₂O₃ doping and phosphate impregnation on oxidation resistance and mechanical properties of mesocarbon microbead composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(7)**: 769–773.
- [39] ZHU PING, SUI SHU YING, LI JING. Study on performance of Nano-Far-Infrared PET Fiber. *Nanoscience&Nanotechnology*, 2007, **4(4)**: 17–21.
- [40] WANG F, LIANG J, TANG Q, *et al.* Preparation and performance of thermal insulation energy saving coating materials for exterior wall. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, **14(5)**: 3861–3867.