



# 基于银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的 隔热涂层织物制备及性能研究

郭立芸, 成欣毓, 张华鹏

(浙江理工大学浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 为提高锦纶织物的保暖隔热性能, 采用 3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷(MPMDMS)对中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球进行表面改性, 通过辅助化学镀银工艺制备银包覆中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球, 将其与聚丙烯酸酯乳液混合后涂敷在锦纶织物表面, 制备隔热涂层织物。采用扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、傅里叶红外光谱仪等表征手段, 探讨 MPMDMS 对中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球的表面改性机理, 分析 MPMDMS 质量分数对微球表面镀银形貌的影响; 通过 FTIR 红外光谱仪及红外热成像仪测试了涂层织物的热红外反射性能和隔热性能。结果表明: MPMDMS 改性效果明显优于多巴胺(DA), 经 MPMDMS 改性后的中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球表面, Ag 生长更加均匀且覆盖率高; 银包覆中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球单分散性良好并保持了较低的导热系数( $0.06925 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ); 涂层织物热红外反射率( $6\sim 14 \mu\text{m}$ )较锦纶织物提高了 30%, 将涂层织物置于  $37^\circ\text{C}$  热板上 10 min 后, 涂层织物表面温度为  $30.6^\circ\text{C}$ , 比锦纶织物低  $5.1^\circ\text{C}$ ; 涂层织物透湿性和抗菌性能良好。该研究可为提升锦纶织物的隔热性能提供一定的技术参考。

**关键词:** 中空二氧化硅; 巯基表面改性; 化学镀银; 隔热织物; 涂层

**中图分类号:** TS156

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2024)09-0705-13

**引文格式:** 郭立芸, 成欣毓, 张华鹏. 基于银包覆中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球的隔热涂层织物制备及性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(5): 705-717.

**Reference Format:** GUO Liyun, CHENG Xinyu, ZHANG Huapeng. Research on the preparation and performance of heat-insulating coated fabrics based on silver-coated hollow Nano- $\text{SiO}_2$  microspheres [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(5): 705-717.

## Research on the preparation and performance of heat-insulating coated fabrics based on silver-coated hollow Nano- $\text{SiO}_2$ microspheres

GUO Liyun, CHENG Xinyu, ZHANG Huapeng

(Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing  
Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To improve the thermal insulation performance of nylon fabrics, 3-mercaptopropyl methyl dimethoxy silane (MPMDMS) was used to surface-modify the hollow nano- $\text{SiO}_2$  microspheres, and silver-coated hollow nano- $\text{SiO}_2$  microspheres prepared by the assisted chemical silver-plating process were mixed with polyacrylate emulsion and then the mixture was coated on the surface of the nylon fabrics to prepare heat-insulating coated fabrics. Scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier infrared spectroscopy and other characterization means were used to explore the surface modification mechanism of the hollow nano- $\text{SiO}_2$  microspheres by MPMDMS, and to analyze the effect of the mass fraction of MPMDMS on the surface morphology of silver coating of the microspheres; and the thermal infrared reflectance and thermal insulation properties of the coated fabrics were tested by FTIR infrared

收稿日期: 2024-03-16 网络出版日期: 2024-07-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3801502)

作者简介: 郭立芸(1998—), 女, 贵州毕节人, 硕士研究生, 主要从事隔热涂层织物方面的研究。

通信作者: 张华鹏, E-mail: zhp@zstu.edu.cn

spectroscopy and infrared thermal imager. The results showed that: the modification effect of MPMDMS was significantly better than that of dopamine (DA), and the Ag growth on the surface of the MPMDMS-modified hollow nano-SiO<sub>2</sub> microspheres was more uniform and with a higher coverage rate; the monodispersity of the silver-coated hollow nano-SiO<sub>2</sub> microspheres was good and the thermal conductivity (0.06925 W/(m·K)) was low; the thermal infrared reflectance of the coated fabric (6—14 μm) was increased by 30% compared with that of nylon fabrics, and the surface temperature of the coated fabric was 30.6 °C after placing the coated fabric on a 37 °C hot plate for 10 min, which was 5.1 °C lower than that of nylon fabric; the coated fabric was good in moisture permeability and antimicrobial performance. This study can provide some technical reference for improving the thermal insulation performance of nylon fabrics.

**Key words:** hollow silica; sulfhydryl surface modification; chemical silver plating; insulating fabrics; coatings

## 0 引言

人体在低温环境下容易出现低血压、皮肤发冷和昏迷等情况<sup>[1-2]</sup>;通过增加被动式保暖服装层数来保持体温会限制人体的自由活动<sup>[3]</sup>。因此,开发轻质高效的保暖材料成为实现人体保暖的主要研究方向。采用具有高中空度和低导热系数的材料作为填料,通过涂层的方式制备复合织物,可以显著提高织物的保暖性能。中空玻璃微珠(Hollow glass microspheres, HGM)是目前应用最广泛的填料之一<sup>[4]</sup>,而纳米级的中空 SiO<sub>2</sub> 微球导热系数更低、机械性能更优<sup>[5]</sup>,其在保温涂料、隔音建筑、化妆品等方面具有重要的应用价值,选取中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球作为填料与织物复合,有利于制备出轻薄的保暖材料。李方贤等<sup>[6]</sup>通过逐步包裹法制备了双壳型中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球,导热率低至 0.0252 W/(m·K);安炳辉<sup>[7]</sup>将中空纳米 SiO<sub>2</sub> 与 BiV<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 共混制得隔热涂层,其隔热性能显著优于 HGM/BiV<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 复合隔热涂层。

当人体处于低温静止状态时,约 50%的热量以热红外辐射的形式损失,通过降低红外辐射,可以有效保持人体体温<sup>[8]</sup>。引入高红外反射涂层是降低红外辐射的有效方法,金属或金属氧化物是良好的热红外反射材料<sup>[9]</sup>;在人体热管理领域中,Ag 是使用最多的热红外反射材料之一<sup>[10]</sup>。Yue 等<sup>[11]</sup>制备了一种多孔 Ag/纤维素/碳纳米管层压复合膜,Ag 涂层作为红外反射器,可以反射超过 70%的人体热红外辐射;Hsu 等<sup>[12]</sup>将银纳米线浸涂到棉织物上,在保证织物良好耐久性和透气性的同时,银纳米线复合织物热红外反射率达到 40%。然而金属 Ag 具有较高的导热率,容易增加传导热损失。另一方面,中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球具有高红外发射率,难以抑制辐射热量

的散失。因此,将 Ag 与中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球进行结合,有望制成高热反射、低导热的隔热功能复合粉体。

化学镀法具有镀层可控、操作灵活的优点<sup>[13]</sup>,是制备复合粉体的有效方法。Wang 等<sup>[14]</sup>将多巴胺(DA)氧化聚合在微米级 SiO<sub>2</sub> 微球表面,诱导 Ag 在微球表面的沉积,有效地控制了化学镀银的连续性和厚度。Du 等<sup>[15]</sup>使用 3-巯丙基三甲氧基硅烷对微米级四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)磁性微球进行表面预处理,制备了表面均匀、覆盖率高的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag 微球。虽然基于氨基的改性剂能够有效促进金属离子沉积在微米级的微球表面,然而对于粒径更小、比表面积更大的纳米级粉体,这类改性剂制备的金属镀层不均匀、覆盖率低<sup>[16]</sup>,严重影响复合粉体的性能。因此,本文引入含有巯基的改性剂对中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球进行表面改性,以改善金属镀层的质量。

本文采用 3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷(MPMDMS)对中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球进行表面改性,辅助化学镀银工艺,合成银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球;以涂层方式将复合微球整理在锦纶织物表面,制备银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球隔热涂层织物。探究 MPMDMS 改性剂对微球形貌和结构的影响,并测试涂层后锦纶织物的性能。本文基于低导热中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球和高热反射率 Ag 纳米颗粒的复合微球制备轻质隔热涂层织物,这一思路可为隔热功能复合粉体及涂层织物的制备提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

材料:苯乙烯(St)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)、正硅酸乙酯(TEOS)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷(MPMDMS)、多巴胺(DA)、三(羟甲基)氨

基甲烷(Tris)、浓盐酸(HCl)、硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)、乙二胺四乙酸四钠(EDTA-4Na)、氢氧化钠(NaOH)、葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)和无水乙醇(EtOH)购自上海阿拉丁生化科技有限公司,以上试剂均为分析纯;去离子水(H<sub>2</sub>O)为实验室自制;聚丙烯酸酯乳液(50%)购自上海睿凌科技有限公司;锦纶织物(22 dtex/24 根×22 dtex/24 根,37.3 g/m<sup>2</sup>)购自浙江嘉华特种尼龙有限公司。

仪器:DHG-9070A 型热鼓风烘箱(上海一恒科学仪器有限公司)、HJ-4A 型磁力搅拌器(上海路晨科学仪器有限公司)、DF-101 S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(荥阳市科瑞仪器厂)、P-A0 型电子天平(上海市安亭电子仪器厂)、TG-18 G 型离心机(盐城市凯特实验仪器有限公司)、DR3900 型真空抽滤泵(美国哈希公司)、ULTRA55 扫描电子显微镜(德国 CarZeiss 公司)、JEM 2100 型透射电子显微镜(日本电子株式会社)、Nano-S 型激光纳米粒度仪(英国 Malvern 公司)、Nicolit 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热高公司)、Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(日本理学株式会社)、ESCALAB Xi<sup>+</sup> 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔公司)、PYRIS 1 型热重分析仪(美国珀金埃尔默公司)、TPS2500 型热常数分析仪(瑞典 hot disk 公司)、PIKE America 型 FTIR 红外光谱仪(布鲁克科技有限公司)、VT08 型热成像分析仪(福禄克电子仪器仪表公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 聚苯乙烯(PS)微球乳液的制备

取 4.5 g PVP、30 mL St 和 300 mL H<sub>2</sub>O 加入到 500 mL 四口圆颈烧瓶中,超声分散 30 min;将烧瓶放入 75 °C 水浴锅中,通入 N<sub>2</sub> 进行驱氧,保持冷凝管回流,以 400 r/min 的转速进行搅拌;30 min 后向烧瓶中缓慢加入 30 mL 溶有 0.4 g 引发剂 AIBA 的 H<sub>2</sub>O 溶液,调低转速至 350 r/min,75 °C 下反应 8 h,反应结束后将乳液取出保存,得到 PS 微球乳液。

### 1.2.2 中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的制备

取上述 PS 微球乳液 10 mL 和 90 mL EtOH 加入到 250 mL 烧杯中,加入 3 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,磁力搅拌 5 min;取 3 mL TEOS 和 10 mL EtOH 混合均匀后缓慢滴入到上述溶液中,常温下反应 16 h;反应完成后,将微球悬浮液进行离心、洗涤、干燥。用研钵将其研磨成粉末,得到 SiO<sub>2</sub> 包覆 PS(PS@SiO<sub>2</sub>)微球;将 PS@SiO<sub>2</sub> 微球置于管式炉中于 500 °C 下煅烧 6 h,得到中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球。

### 1.2.3 中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的表面改性

MPMDMS 改性中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球制备流程如下:取 2.0 g 中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球置于圆底烧瓶中,分别加入 98、97、96、95 g 和 94 g 的 EtOH 和 H<sub>2</sub>O 混合溶液(质量比为 3:1),超声分散 30 min。用质量分数为 10%的 HCl 溶液调节微球分散液的 pH 值为 4,随后分别取 0、1、2、3 g 和 4 g 的 MPMDMS 加入到上述溶液中,得到 MPMDMS 质量分数为 0%、1%、2%、3%和 4%的改性溶液,超声分散 20 min。然后将烧瓶放置在恒温水浴锅中,75 °C 冷凝回流条件下反应 6 h,反应完成后将溶液进行离心、洗涤,烘干后得到巯基化的中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球。

DA 改性中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球制备流程如下:称取 0.2 g DA 溶于 100 mL Tris-HCl 溶液(30 mmol/L)中。将 0.5 g 中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球加入到上述溶液中,室温下搅拌 24 h,然后进行离心、洗涤,烘干后得到 DA 改性的中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球。

### 1.2.4 银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的制备

称取 0.50 g AgNO<sub>3</sub> 溶解于 50 mL H<sub>2</sub>O 中,充分搅拌后滴入 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 产生褐色絮状沉淀,继续滴加 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 至沉淀溶解。然后加入 50 mL EtOH 及 0.05 g EDTA-4Na 盐,滴加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液,调节溶液 pH 值为 11,得到银氨溶液。称取 0.30 g 改性后的中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球及 0.20 g PVP 加入到银氨溶液中,超声 10 min,随后在室温下磁力搅拌 20 min,得到镀液 A。以 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 作为还原剂,将其溶于 H<sub>2</sub>O 中配置成一定浓度的溶液,得到还原液 B。在 30 °C 磁力搅拌条件下,将还原液 B 缓慢滴入镀液 A 中,反应 50 min。反应完成后对溶液进行抽滤、洗涤、干燥,得到银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球。

### 1.2.5 银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球涂层织物的制备

取 0.15 g 银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球分散于 19.80、19.68、19.60、19.40 g 和 19.20 g 的 H<sub>2</sub>O 和 EtOH 混合溶液(质量比为 1:1)中,以聚丙烯酸酯乳液(有效含量为 50%)作为黏合剂,将 0.20、0.32、0.40、0.60 g 和 0.80 g 的黏合剂加入到上述溶液中,得到黏合剂有效含量分别为 0.50%、0.80%、1.00%、1.50%和 2.00%的微球分散液,超声分散 30 min,室温下磁力搅拌 2 h。采用真空组装方式将银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球复合到锦纶织物上,通过改变抽滤溶液的用量来控制涂层厚度,制得银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球涂层织物。

银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的制备及在锦纶织物上的涂层制备工艺如图 1 所示。



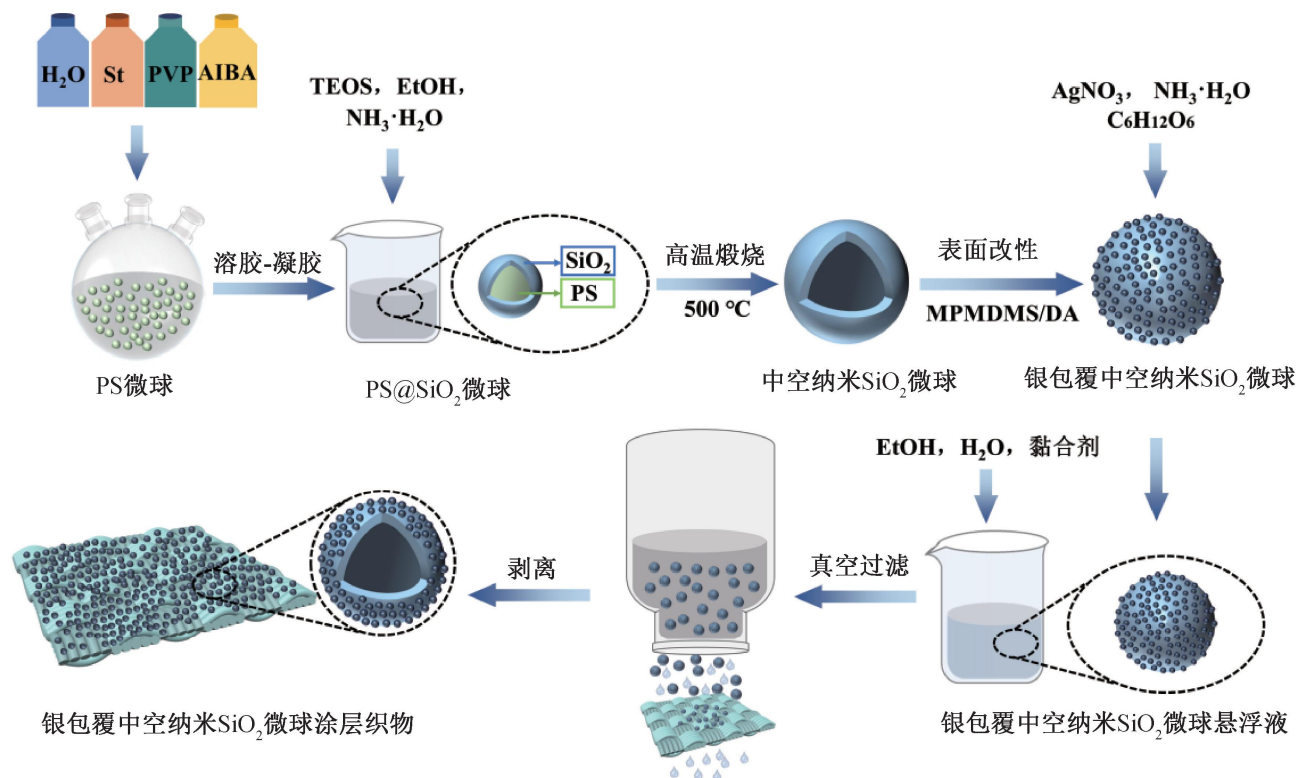


图1 银包覆中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球及其涂层织物的制备工艺示意图

### 1.2.6 相互作用能计算

根据第一性原理和密度泛函理论 (Density functional theory) 计算了 Ag 分别与 DA 及 MPMDMS 之间的相互作用能。选用广义梯度近似 (GGA) 下的 Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) 泛函描述电子交换相关能。采用 Tkatchenko-Scheffler (TS) 法校正范德华色散作用, 使用双数值轨道基组 + 轨道极化函数 (DNP 基组) 描述原子轨道<sup>[17]</sup>。总能量、作用力、位移和自洽计算 (SCF) 的收敛性判别准则分别设置为  $1 \times 10^{-5}$  Ha、0.002 Ha/Å、0.005 Å 和  $1 \times 10^{-6}$  eV/Å<sup>3</sup>。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 表面形貌及粒径分析

采用扫描电子显微镜对微球、锦纶织物及涂层织物的表面形貌进行表征, 制样时需将微球的 EtOH 分散液滴加在硅衬底上, 干燥后进行镀金处理。

采用透射电子显微镜对微球形貌进行表征, 制样时将微球分散在 EtOH 里, 用铜网蘸取进行制样, 设备工作电压为 80 kV。

采用激光纳米粒度仪测定微球的水合粒径。制样时将微球与 EtOH 混合, 超声分散 1 h。测试时将分散液滴加 1 滴于比色皿中, 用  $\text{H}_2\text{O}$  将其稀释至透明, 并将比色皿内气泡排尽。每个样品测试 3 次, 每次 15 个循环, 结果取平均值。

### 1.3.2 表面化学结构分析

采用傅里叶红外光谱仪表征 MPMDMS 与 Ag 和微球产生相互作用时的化学结构变化, 测试范围

为  $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $2 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用 X 射线衍射仪来确定银包覆中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球的晶体结构和变化。测试扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $0.02 (^\circ)/\text{s}$ 。采用式 (1) 所示的谢乐公式<sup>[18]</sup>对银的晶粒尺寸进行计算:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中:  $D$  为晶粒直径, nm;  $k$  为 Scherrer 常数, 通常取 0.89;  $\lambda$  为入射 X 射线波长;  $\theta$  为布拉格衍射角,  $(^\circ)$ ;  $\beta$  为衍射峰的半高峰宽, rad。

采用 X 射线光电子能谱仪确定银包覆中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球的化学组成及原子结合形态, 以 C 1s 峰 (284.8 eV) 进行结合能校准。

### 1.3.3 热重、耐水洗牢度及透湿性能测试

采用热重分析仪对微球、锦纶织物及涂层织物进行热重测试, 在  $\text{N}_2$  气氛下以  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  的速率进行升温, 测试温度为  $20 \sim 800^\circ \text{C}$ 。

耐水洗牢度测试方法如下: 首先将涂层织物置于  $70^\circ \text{C}$  鼓风烘箱中充分干燥, 干燥后进行称重, 质量记为  $m_1$ , 然后将涂层织物放入装有适量  $\text{H}_2\text{O}$  的烧杯中, 室温下磁力搅拌 30 min, 搅拌完成后将涂层织物取出, 置于  $70^\circ \text{C}$  鼓风烘箱内充分干燥, 干燥后再次称重, 质量记为  $m_2$ , 涂层织物的失重率  $\omega$  按式 (2) 进行计算:

$$\omega/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

其中:  $m_1$  为涂层织物洗涤前的干燥质量, g;  $m_2$  为



涂层织物洗涤后的干燥质量, g。

根据 GB/T 12704.2—2009《纺织品 织物透湿性试验方法 第 2 部分:蒸发法》测试标准,向透湿杯中加入适量 H<sub>2</sub>O,确保水面距离杯口约 10 mm,将样品覆盖于杯口并进行密封处理,进行第一次称重。随后将其放置于温度为(38±2)℃,相对湿度为(50±2)%的环境条件下保存 1 h,进行第二次称重。样品透湿率  $W$  按式(3)进行计算:

$$W = \frac{\Delta m - \Delta m'}{A \cdot t} \quad (3)$$

其中: $\Delta m$  为同一试验组合体两次称量之差, g;  $\Delta m'$  为空白试样的同一试验组合体两次称量之差, g;  $A$  为有效试验面积, m<sup>2</sup>;  $t$  为试验时间, h。

### 1.3.4 导热系数与热红外反射率测试

采用热常数分析仪测定微球的导热系数,加热功率为 5 mW,测量时间为 10 s。

采用 FTIR 红外光谱仪测定锦纶织物和涂层织物在 6~14 μm 波长处的红外反射率,测试前需通入液氮对光栅进行保护。

### 1.3.5 隔热保暖性能测试

采用红外热成像仪评价涂层织物的隔热性能。热板温度调节为 37℃,将锦纶织物和涂层织物分别放置在热板上,使用红外热成像仪拍摄 1、5 min 和 10 min 后的图像,每隔 20 s 记录表面温度。红外热成像仪与热板垂直距离为 20 cm。

### 1.3.6 抗菌性能测试

根据 FZ/T 73023—2006《抗菌针织品》抑菌圈宽度标准,在琼脂平板上培养浓度为 10<sup>7</sup> 个/mL 的革兰氏阴性菌大肠埃希菌(*Escherichia coli*, *E. coli*)和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*),将直径 6 mm 的圆片状锦纶织物和涂层织物紧密平铺于菌液上,置于 37℃ 恒温箱内培养 24 h,通过观察样品周围的抑菌区大小来测试抗菌性能。

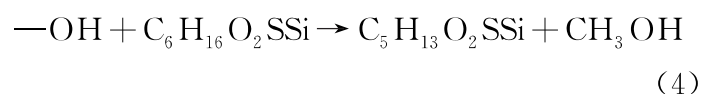
## 2 结果与讨论

### 2.1 银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的性能分析

#### 2.1.1 表面改性原理

为提高 Ag 在中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面的成核率,生长出致密的 Ag 壳层,需要对中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球进行表面改性。图 2(a)为 DA 和 MPMDMS 的化学结构式。DA 是一种能够在特定条件下自发氧化聚合的化合物,在碱性条件下,DA 经过氧化聚合反应后连接在中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面,—NH<sub>2</sub>

能够吸引 Ag<sup>+</sup> 在微球表面沉积;MPMDMS 是一种有机硅化合物,巯基(—SH)中的硫原子可以与 Ag<sup>+</sup> 进行配位,形成稳定的配合物。根据密度泛函理论分别计算了 MPMDMS 和 DA 对 Ag<sup>+</sup> 的吸附能,结果如图 2(b)所示。图 2(b)显示:MPMDMS 和 DA 与 Ag<sup>+</sup> 的吸附能分别为 -1.83 eV 和 -0.19 eV,MPMDMS 与 Ag<sup>+</sup> 之间更强的相互作用能够有效地吸引 Ag<sup>+</sup> 并降低 Ag<sup>+</sup> 在中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面的形核势垒,有利于在微球表面形成致密的壳层。图 2(c)为中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 MPMDMS 改性原理,在酸性条件下,中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面的大量羟基(—OH)与 MPMDMS(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>SSi)的甲氧基发生脱醇缩合反应,如式(4)所示:



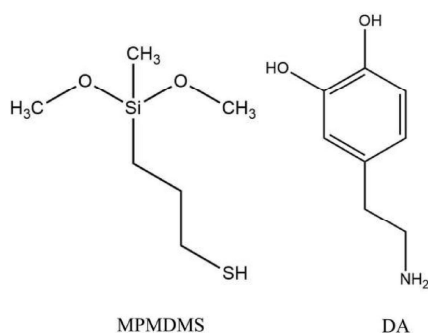
基于 MPMDMS 上的 —SH 与 Ag<sup>+</sup> 之间的强相互作用,大量的 Ag<sup>+</sup> 被吸附在中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面,通过 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 的还原作用,将 Ag<sup>+</sup> 还原成 Ag 纳米颗粒,在微球表面形成较为完整的镀层。

#### 2.1.2 FTIR 及 XPS 分析

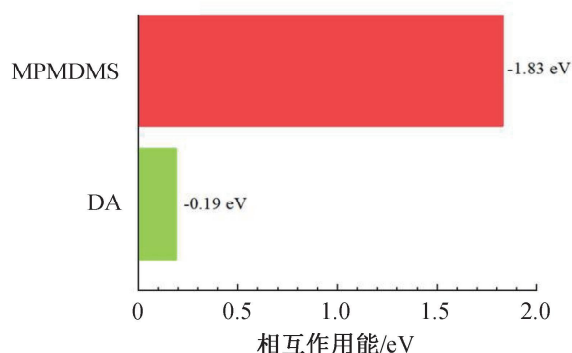
图 3(a)为 MPMDMS、银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球和中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 FTIR 谱图。图 3(a)表明:3 个样品均在 1090.00 cm<sup>-1</sup> 附近出现了 Si—O 键的对称伸缩振动峰, Si—O 特征峰在中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的曲线上表现为宽峰,在 MPMDMS 的曲线上表现为尖峰,在银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球曲线中显示为宽窄峰;MPMDMS 中的 Si—O 特征峰位于 1086.21 cm<sup>-1</sup>,银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 中的 Si—O 特征峰则位于 1093.44 cm<sup>-1</sup>,这是由于 MPMDMS 的甲氧基发生脱醇缩合反应(式(4)),改变了 Si—O 的振动频率,表明 MPMDMS 对中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的成功改性;S—H 键的伸缩振动峰在 MPMDMS 曲线上对应于 2560.52 cm<sup>-1</sup> 处,在银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球曲线中, S—H 键的伸缩振动峰位移至 2518.84 cm<sup>-1</sup> 处,说明 —SH 与 Ag<sup>+</sup> 之间存在相互作用,导致了峰的位移。图 3(b)为银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 XPS 谱图,图中清晰展示出 Si、O、Ag 和 S 的特征峰,表明在中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面沉积了大量的 Ag 纳米颗粒。图 3(c)为 S 2p 的 XPS 谱图,其结合能为 164.36 eV,表明了 MPMDMS 对中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的成功改性。图 3(d)为 Ag 3d 的 XPS 谱图,在 0% MPMDMS 样品中,Ag 的 3d<sub>3/2</sub> 和 3d<sub>5/2</sub> 的结合能分别为 373.78 eV 和 367.78 eV;在

4% MPMDMS 样品中, Ag 的 3d 轨道结合能分别位移至 374.55 eV 和 368.55 eV。随着 MPMDMS 的引入, Ag 周围电子云被—SH 所吸引, 导致了 Ag

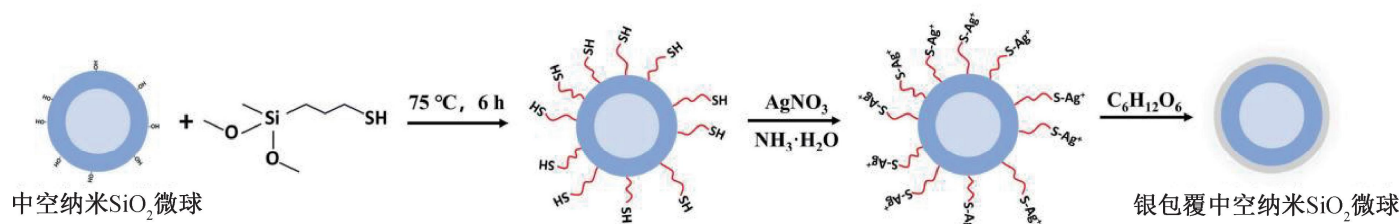
结合能的显著升高, 这表明—SH 能与  $\text{Ag}^+$  产生很强的相互作用, 促进了 Ag 在中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球表面的均匀沉积。



(a) MPMDMS和DA的化学结构示意图

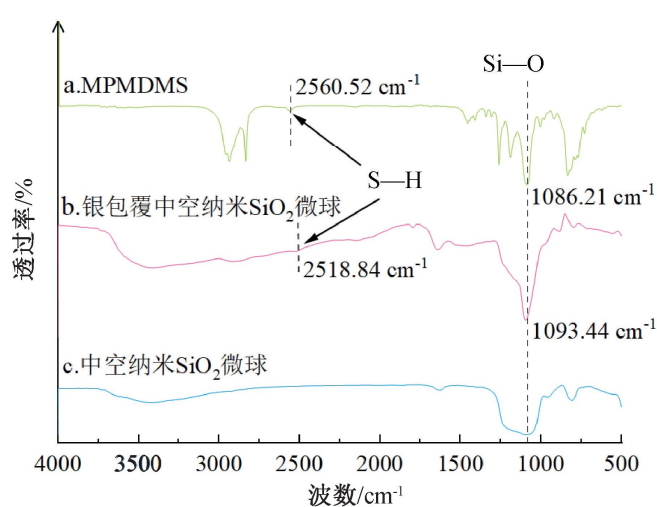


(b) MPMDMS和DA对 $\text{Ag}^+$ 的相互作用

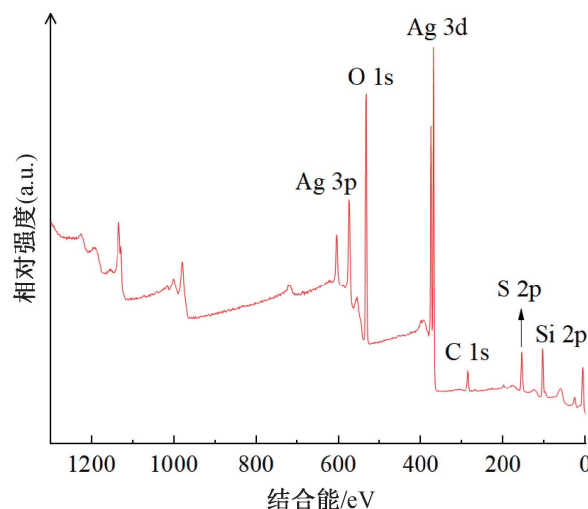


(c) 中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的MPMDMS改性原理图

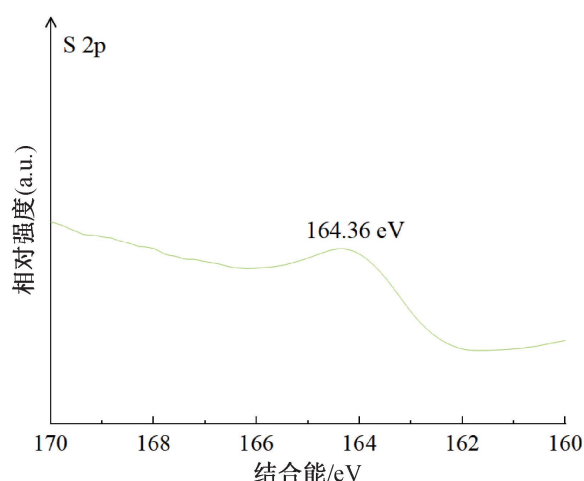
图2 中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的表面改性机理图



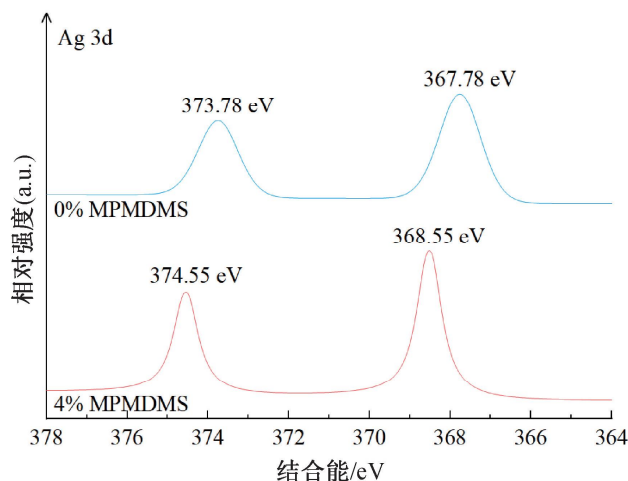
(a) MPMDMS、银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球及中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的FTIR谱图



(b) 银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的XPS谱图



(c) S 2p的XPS谱图



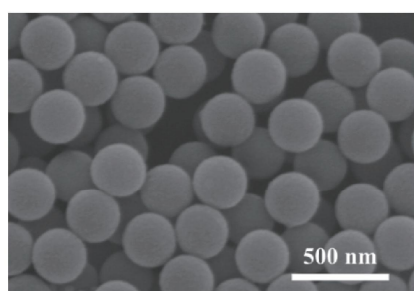
(d) 改性前后Ag 3d的XPS谱图

图3 银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的FTIR及XPS谱图

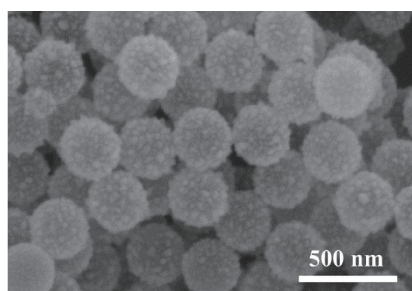
### 2.1.3 SEM、TEM 及 DLS 分析

图 4(a)一(b)分别为中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球和银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 SEM 图,中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面光滑、粒径大小均匀,微球直径约为 250 nm;银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面能够清晰地观察到均匀覆盖的 Ag 纳米颗粒,球壳变得粗糙。图 4(c)一(d)分别为中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球和银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 TEM 图。从 TEM 图中的核壳明暗程度可以看出中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球具有中空状结构,球形

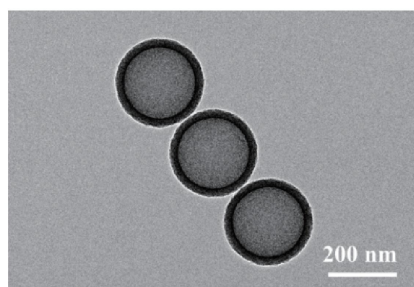
度完好,其内部孔径约为 210 nm,球壳厚度约为 20 nm。银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 TEM 图清晰地展示了其表面的 Ag 纳米颗粒,Ag 粒径为 10~20 nm,镀层厚度约 25 nm,MPMDMS 改性后球壳表面 Ag 纳米颗粒包覆程度高。图 4(e)一(f)分别是中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球和银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 DLS 图,两者的尺寸分布差距较小,前者水合粒径为 271.3 nm,后者为 334.2 nm。DLS 曲线峰型尖锐,粒径分布较窄,说明微球尺寸均匀,单分散性良好。



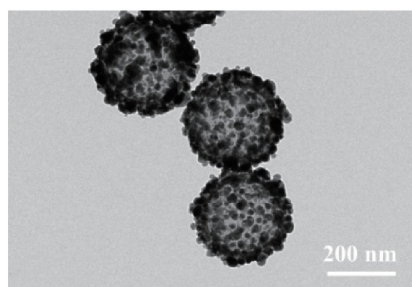
(a) 中空纳米SiO<sub>2</sub>微球的SEM图



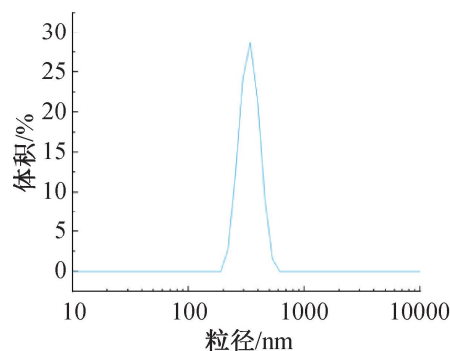
(b) 银包覆中空纳米SiO<sub>2</sub>微球的SEM图



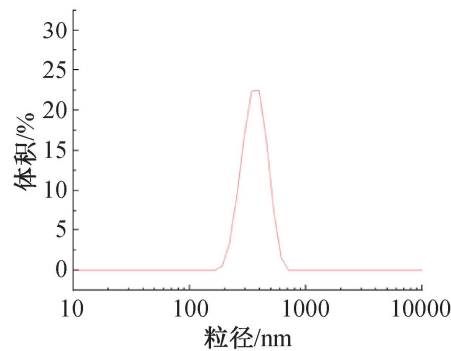
(c) 中空纳米SiO<sub>2</sub>微球的TEM图



(d) 银包覆中空纳米SiO<sub>2</sub>微球的TEM图



(e) 中空纳米SiO<sub>2</sub>微球的DLS图



(f) 银包覆中空纳米SiO<sub>2</sub>微球的DLS图

图 4 中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球和银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 SEM、TEM 及 DLS 图

图 5(a)为 DA 改性银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 SEM 图,在 DA 浓度较大的情况下,仍然只有部分微球表面被 Ag 纳米颗粒包覆,且镀层不均匀,出现了 Ag 纳米颗粒自成核生长堆积的情况<sup>[19]</sup>。图 5(b)为 0% MPMDMS 改性银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 SEM 图,微球表面仅出现极少数的 Ag 纳米颗粒,这是因为微球表面几乎没有 Ag 成核位点。图 5(c)为 1% MPMDMS 改性银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 SEM 图,微球表面 Ag 纳米颗粒比较稀疏,这归因于微球表面接枝的巯基过少,Ag 在微球表面的成核位点较少。图 5(d)为 2%

MPMDMS 改性银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 SEM 图,微球表面 Ag 纳米颗粒的覆盖率提高,但仍有少量微球未被覆盖。图 5(e)一(f)为 3% MPMDMS 和 4% MPMDMS 改性银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的 SEM 图,微球表面的 Ag 纳米颗粒密集生长,形成较为完整的 Ag 壳层,实现对中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的包覆。综上所述,DA 改性中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球对 Ag<sup>+</sup> 的吸附作用过小,镀层覆盖效果差,MPMDMS 有效地提高了 Ag 在中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面的附着力,形成均匀且覆盖率高的镀层。



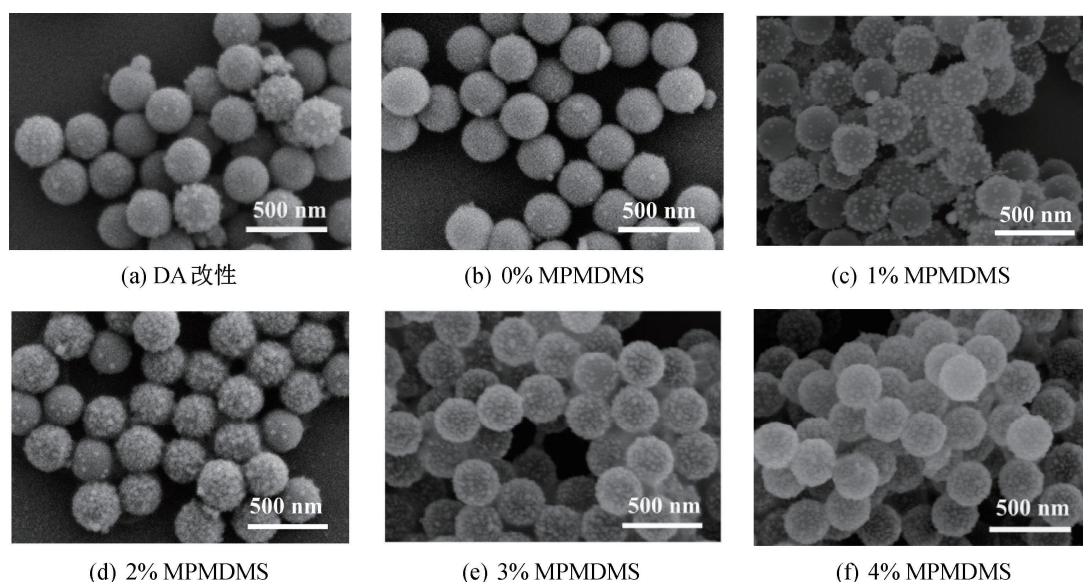
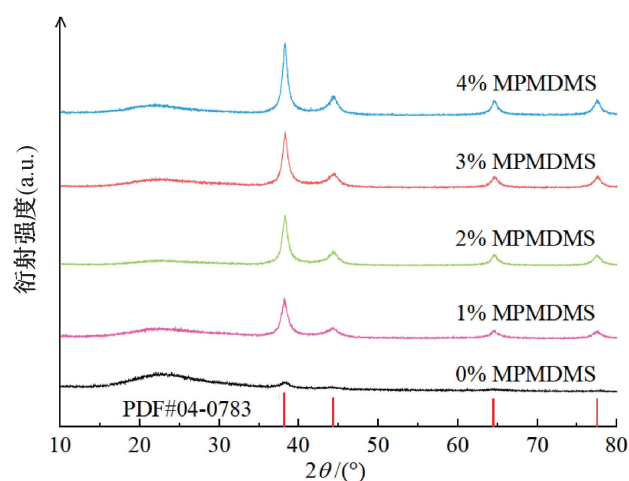


图5 DA及不同质量分数MPMDMS改性银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的SEM图

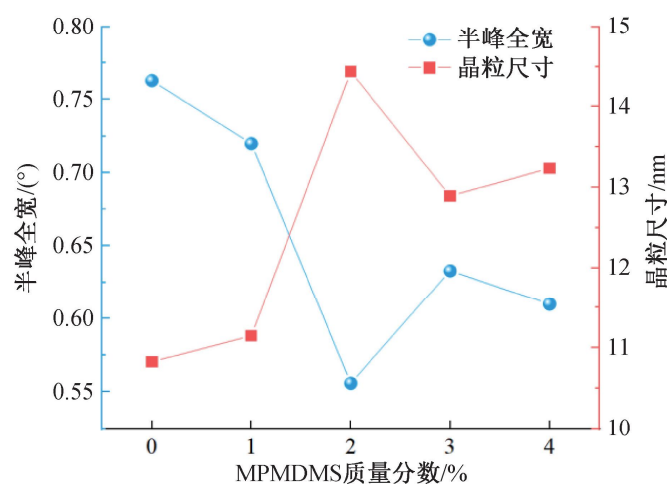
## 2.1.4 XRD分析

图6为不同质量分数MPMDMS改性银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的XRD图和Ag(111)晶面的半峰全宽及晶粒尺寸。从图6(a)可以看出:所有样品均表现出 $\text{SiO}_2$ 的无定形特征峰( $2\theta=23^\circ$ ),在 $2\theta$ 为 $38^\circ$ 、 $44^\circ$ 、 $64^\circ$ 、 $77^\circ$ 出现了Ag的XRD衍射峰,分别对应于Ag的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。质量分数为0%的MPMDMS改性银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的Ag衍射峰峰值很低,说明负载在中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球表面的Ag纳米颗粒很少;经MPMDMS改性后的银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$

微球各晶面特征峰强度明显增强,说明改性剂的引入促进了Ag在微球表面的沉积。Ag(111)晶面的半峰全宽分峰拟合及晶粒尺寸计算结果如图6(b)所示。图6(b)显示:MPMDMS改性后微球的半峰全宽变窄,表明Ag晶粒尺寸明显变大。根据式(1)计算出该晶面的晶粒尺寸为 $10.8\sim 14.4\text{ nm}$ ,随着MPMDMS质量分数的升高,Ag晶粒尺寸呈现先增大后减小的趋势,这归因于高质量分数下改性剂微球表面形核位点过多,还原的Ag晶粒在相同的面积上数量更多,导致尺寸减小。



(a) 不同质量分数MPMDMS改性的银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的XRD谱图



(b) Ag(111)晶面的半峰全宽及晶粒尺寸

图6 银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球的XRD图

## 2.2 隔热涂层织物的性能分析

### 2.2.1 表面形貌分析

图7是锦纶织物及涂层织物的SEM图。从图7(a)可以看出,锦纶织物由表面光滑的密集长丝组成,纤维之间形成的空隙较小。从图7(b)可以看出,微球逐层堆积形成涂层,厚度约为 $22\text{ }\mu\text{m}$ ,一定厚度的中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球可包含大量空气,有

利于提升隔热性能。从图7(c)可以看出,涂层处理后的锦纶织物表面平整度下降,银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球密集地覆盖在锦纶织物表面。从图7(d)可以看出,纤维表面密集地堆积了大量的银包覆中空纳米 $\text{SiO}_2$ 微球,微球和黏合剂的填充减少了锦纶织物空隙,可能会造成涂层织物透湿性能下降。

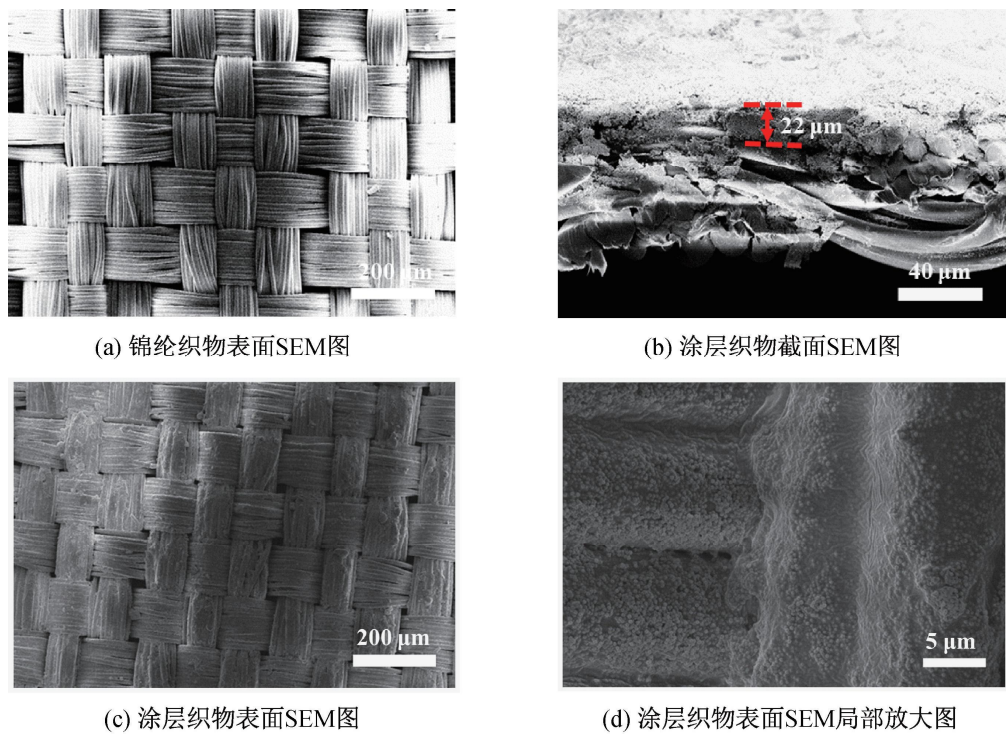


图 7 锦纶织物及涂层织物的 SEM 图

2.2.2 热重和透湿性能分析

图 8(a)为微球、锦纶织物和涂层织物的 TG 测试结果,中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球和银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球在 800 ℃时仅减重 3%和 5%,具有良好的热稳定性。锦纶织物和涂层织物主分解阶段为 305~470 ℃,主要是由聚合物链断裂所引起。相较于锦纶织物,涂层织物具有更高的初始分解温度。当温度达到 800 ℃时,涂层织物剩余含量为 36%,锦纶织物则完全分解。图 8(b)为锦纶织物

及不同涂层厚度涂层织物的透湿率,锦纶织物透湿率为 102.07 g/(m<sup>2</sup>·h),当涂层厚度为 6 μm 时,透湿率降低了 12.62 g/(m<sup>2</sup>·h),此时一部分纤维缝隙未被银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球填满,具有较好的透湿率;随着涂层厚度增加,纤维空隙不断被填充,透湿率逐渐下降。当涂层厚度增加到 37 μm 时,涂层织物透湿率较锦纶织物降低了 26.40 g/(m<sup>2</sup>·h),但总体下降不多,可认为该涂层织物具有良好的透湿率。

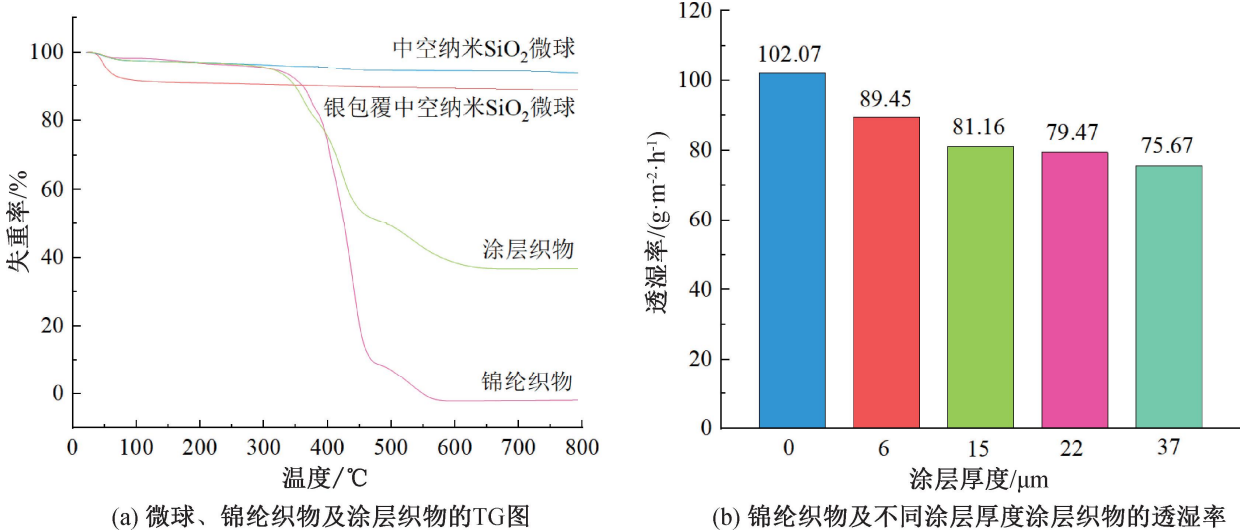


图 8 微球、锦纶织物和涂层织物的 TG 图及锦纶织物和涂层织物透湿率

2.2.3 耐水洗牢度分析

表 1 为不同黏合剂有效含量涂层织物的耐水洗牢度测试结果。由表 1 可知:当黏合剂有效含量为 0.50%时,失重率为 3.01%,一部分微球在水洗过程中脱落,这是因为纤维间的网状结构对微球的承载及固定能力有限,在低黏合强度下微

球容易从锦纶织物表面脱落;当黏合剂有效含量为 0.80%时,失重率为 1.87%,少量增加黏合剂有效含量可大幅降低失重率,表明黏合剂对银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球及锦纶织物有良好的黏结强度,在黏合剂有效含量较低的情况下也能保持良好的牢度。



表 1 涂层织物耐水洗牢度测试

黏合剂有效 含量/%	涂层织物洗涤前 的干燥质量/g	涂层织物洗涤后 的干燥质量/g	失重率/ %
0.50	0.0632	0.0613	3.01
0.80	0.0606	0.0594	1.87
1.00	0.0589	0.0581	1.36
1.50	0.0624	0.0619	0.83
2.00	0.0542	0.0540	0.37

2.2.4 导热系数和热红外反射性能分析

图 9(a)为中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球、银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球和 HGM 的导热系数测试结果。图 9(a)表明:与市售 HGM 相比,中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球导热系数较低,为 0.04895 W/(m·K),能有效阻断热量的传递;经 MPMDMS 改性化学镀银后,由于金属 Ag 的导热率高,银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球的导

热系数小幅提升至 0.06925 W/(m·K),中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球较低的导热系数,确保了银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球在提升热红外反射性能的同时仍保持较低的导热系数。图 9(b)为锦纶织物及不同质量分数 MPMDMS 银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 涂层织物的热红外反射率测试结果。由图 9(b)可知:锦纶织物的热红外反射率约为 8%,0% MPMDMS 改性的微球涂层织物热红外反射率与锦纶织物差别不大;随着 MPMDMS 质量分数的增加,中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面银镀层覆盖率提高,涂层织物的热红外反射率不断提升;当 MPMDMS 质量分数为 4% 时,涂层织物的热红外反射率提高至 38%;锦纶织物和中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球均具备高发射率特性,在复合 Ag 纳米颗粒后其热红外反射性能得到了改善。

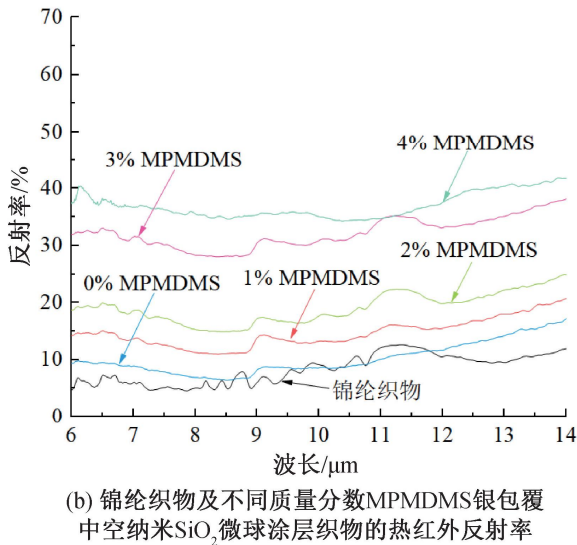
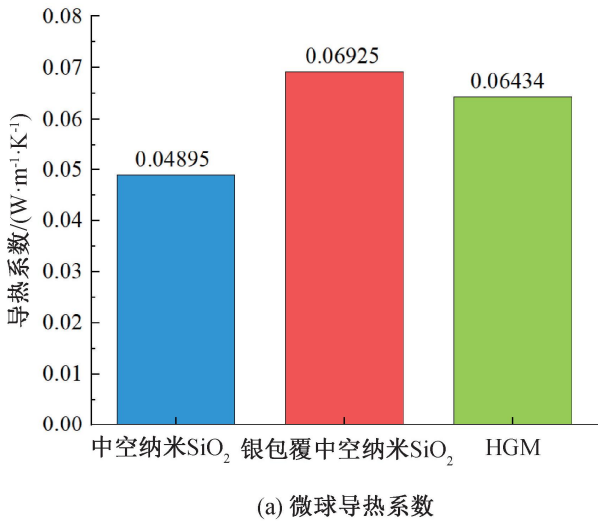


图 9 微球导热系数、锦纶织物和涂层织物热红外反射率

2.2.5 红外热成像分析

图 10 为锦纶织物及涂层织物置于热板上不同时间的红外热成像图。图 10 显示:5 min 与 10 min 时的图像区别不明显,表明传热主要发生在前 5 min,其中锦纶织物的导热速率最快,锦纶织物在 10 min 时表面温度为 35.7℃,颜色与背景相似,表面温度接近于热板温度,说明锦纶织物几乎不具备隔热性能;当 MPMDMS 质量分数为 0% 时,涂层织物在 10 min 时表面温度为 32.8℃,此时微球表面只附着了极少数的 Ag 纳米颗粒,其隔热性能主要得益于低导热率的中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球;随着 MPMDMS 质量分数的增加,涂层织物图像颜色与热板颜色差距变大,表面温度不断降低,隔热性能提升。当 MPMDMS 质量分数为 4% 时,涂层织物在 10 min 时表面温度为 30.6℃,比锦纶织物表面温差低 5.1℃,表明低导热率中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球与高热红外反射率 Ag 纳米颗粒协同作用极大地提高了

锦纶织物的隔热性能。

图 11 为锦纶织物和涂层织物表面温度随加热时间的变化曲线。由图 11 可知:锦纶织物及涂层织物的表面温度在初期均随时间的增加而升高,温升时间集中于前 200 s,锦纶织物的温升速率最快,升温 60 s 后表面温度基本达到平衡状态;0% MPMDMS 改性的银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球涂层织物温升速率表现为初期较慢,但最终的表面温度高于其余涂层织物,这归因于中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球具有较低的导热系数,有效地减缓了热传导速率;随着 MPMDMS 质量分数的增加,涂层织物的初期温升速率加快,达到稳定状态时具有更低的表面温度,这归因于 Ag 纳米颗粒的负载增强了热传导,导致初期温升速率加快。综上所述,银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球具有较低的导热系数和高热红外反射性能,在降低锦纶织物热传导的同时提升热红外反射率,使得涂层织物表面温度进一步降低。



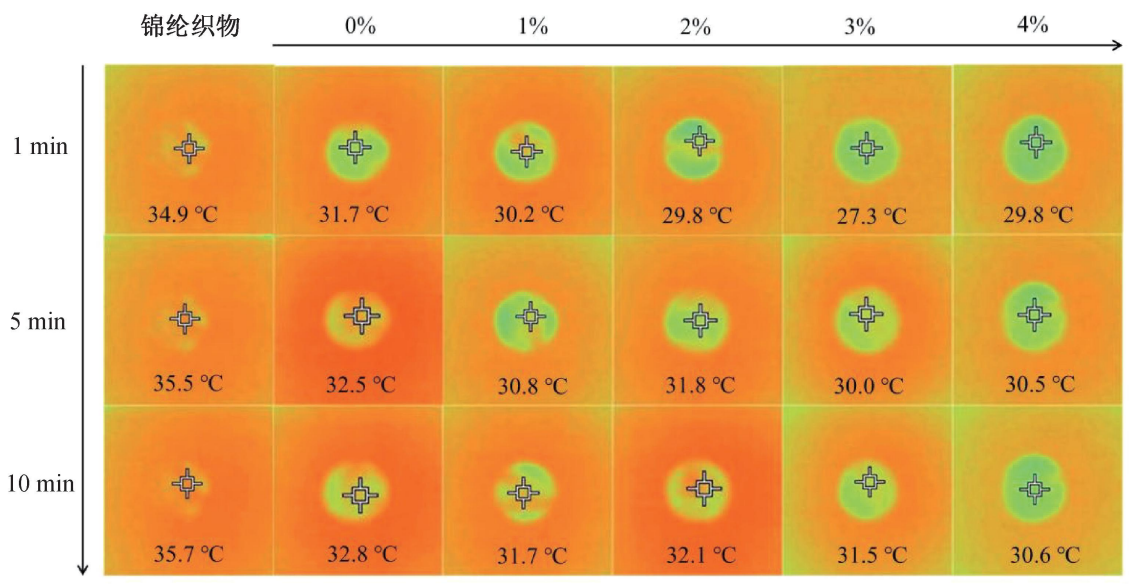


图 10 锦纶织物及不同质量分数的 MPMDMS 银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球  
涂层织物置于 37 °C 热板上 1、5 min 和 10 min 时的红外热成像图

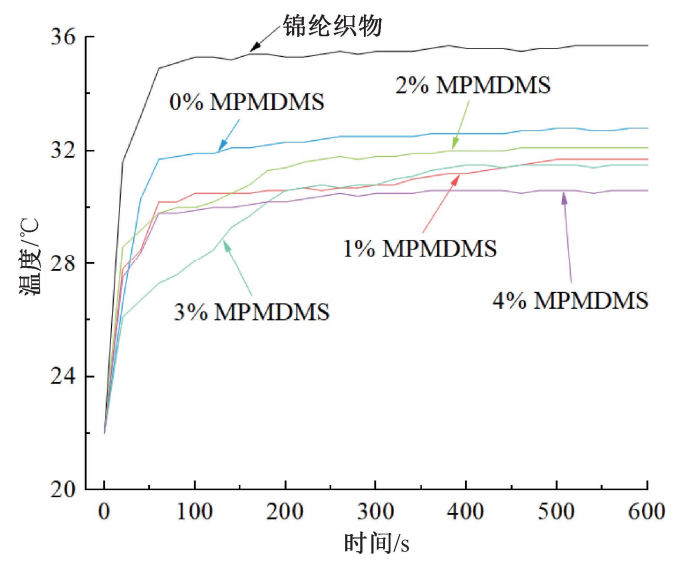


图 11 锦纶织物及不同质量分数的 MPMDMS 银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球涂层织物 600 s 内的温升曲线

2. 2. 6 抗菌性能分析

图 12 为锦纶织物和涂层织物的抗菌性能测试结果,图 12(a)—(b)分别为 *E. coli* 和 *S. aureus* 琼脂平板上的锦纶织物,锦纶织物周围均未出现抑菌圈,说明锦纶织物对两种菌群无任何抑菌效果。图 12(c)—(d)分别为 *E. coli* 和 *S. aureus* 琼脂平板上的涂层织物,涂层织物周围分别显示出直径为 12 mm 和 13 mm 的抑菌圈,说明涂层处理后的锦纶织物具备了抗菌性能。

3 结 论

本文采用 MPMDMS 对中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球进行表面改性,辅助化学镀银工艺在中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球表面沉积均匀且包覆完整度较高的镀层,得到银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球;然后以锦纶

织物为基材,将银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球与黏合剂混合后涂敷在锦纶织物上,得到隔热涂层织物。考察 MPMDMS 对微球形貌和结构的影响,分析涂层处理后锦纶织物的形貌和性能,主要结论如下:

a)MPMDMS 的改性效果优于 DA,改性后巯基可成功被接枝到微球表面,并能吸附 Ag<sup>+</sup> 在球壳上自成核生长,合成镀层均匀的银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球;银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球球形度完好、具有中空状结构,单分散性能良好;巯基改性对复合微球表面镀层的形貌有很大的影响,当 MPMDMS 质量分数大于 3% 时,可在微球表面形成较为完整的镀层。

b)经银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球整理后的涂层织物表面平整度下降,涂层织物表面可见大量微球;透湿性能下降,涂层厚度为 37 μm 时透湿率为 75.67 g/(m<sup>2</sup>·h);黏合剂固含量为 0.80% 时失重率为 1.87%,耐水洗牢度良好。

c)银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球导热系数为 0.06932 W/(m·K),涂层织物的热红外反射率(6~14 μm)随 MPMDMS 质量分数的增大而增加,最高为 38%,较锦纶织物提高了 30%;将涂层织物置于 37 °C 热板上 10 min 后,其表面温度随 MPMDMS 质量分数的增加而降低,最低为 30.6 °C,较锦纶织物降低 5.1 °C;涂层整理后锦纶织物温升速率减慢,银包覆中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球能够有效地提升锦纶织物的隔热性能;涂层织物具有抗菌性能,直径 6 mm 的涂层织物在 *E. coli* 和 *S. aureus* 琼脂平板上的抑菌圈直径分别为 12 mm 和 13 mm。

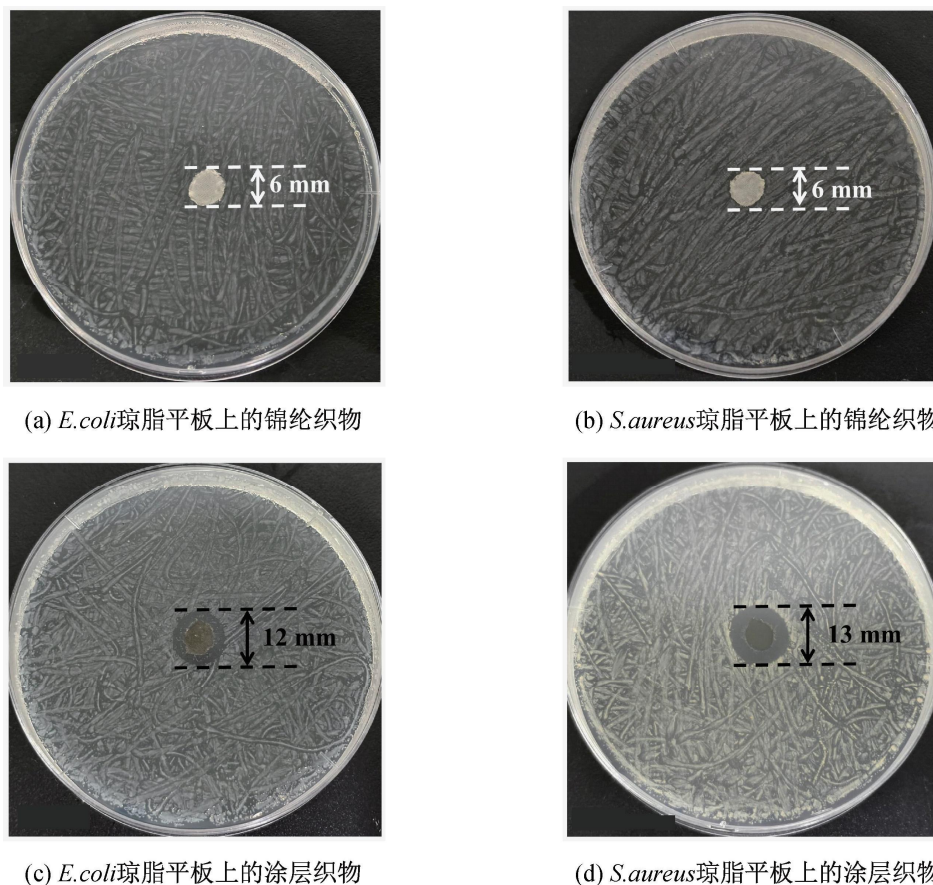


图12 锦纶织物和涂层织物的抗菌性能

## 参考文献:

- [1] Jussila K, Valkama A, Remes J, et al. The effect of cold protective clothing on comfort and perception of performance[J]. International Journal of Occupational Safety and Ergonomics: JOSE, 2010, 16(2): 185-197.
- [2] Švecová J, Strohmmandl J, Fišer J, et al. A comparison of methods for measuring thermal insulation of military clothing[J]. Journal of Industrial Textiles, 2021, 51(4): 632-648.
- [3] Faruk M O, Ahmed A, Jalil M A, et al. Functional textiles and composite based wearable thermal devices for Joule heating: progress and perspectives[J]. Applied Materials Today, 2021, 23: 101025.
- [4] Chen Y B, Wang J H, Wen S G, et al. Zinc phosphate coated modified hollow glass beads and their thermal insulation and anticorrosion performance in coatings[J]. Ceramics International, 2021, 47(16): 23507-23517.
- [5] Jia W H, Wang J Q, Ma L M, et al. Mechanical properties and thermal stability of porous polyimide/hollow mesoporous silica nanoparticles composite films prepared by using polystyrene microspheres as the pore-forming template [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(23): e48792.
- [6] 李方贤, 杨椰榕, 韦江雄, 等. 双环型中空纳米  $\text{SiO}_2$  微球的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(7): 7006-7011.
- [7] 安炳辉. 新型中空彩色隔热涂层材料的制备与性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023: 62.
- [8] Zhang M L, Fan Y N, Wang N, et al. Silver nanowire-infused carbon aerogel: A multifunctional nanocellulose-derived material for personal thermal management[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 324: 121470.
- [9] Hu C Q, Liu J, Wang J B, et al. New design for highly durable infrared-reflective coatings[J]. Light: Science & Applications, 2018, 7: 17175.
- [10] Peng Y C, Cui Y. Advanced textiles for personal thermal management and energy[J]. Joule, 2020, 4(4): 724-742.
- [11] Yue X J, He M Y, Zhang T, et al. Laminated fibrous membrane inspired by polar bear pelt for outdoor personal radiation management [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(10): 12285-12293.
- [12] Hsu P C, Liu X G, Liu C, et al. Personal thermal management by metallic nanowire-coated textile[J]. Nano Letters, 2015, 15(1): 365-371.
- [13] Uysal M, Karslioglu R, Alp A, et al. The preparation of core-shell  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  composite powders by electroless plating[J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 5485-5493.
- [14] Wang W C, Jiang Y, Liao Y, et al. Fabrication of silver-coated silica microspheres through mussel-

- inspired surface functionalization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 358(2): 567-574.
- [15] Du J J, Jing C Y. Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Ag SERS substrate and its application in environmental Cr(VI) analysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 358(1): 54-61.
- [16] 闫家琦, 苏晓磊, 刘毅. 前处理方式对壳核型 Ag/ $\text{SiO}_2$  电磁屏蔽涂层的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 169-176.
- [17] Delley B. From molecules to solids with the DMol3 approach[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(18): 7756-7764.
- [18] 戴超华, 成震今, 周君儒. 全谱拟合法与谢乐公式计算铂纳米晶粒尺寸探讨[J]. 冶金分析, 2022, 42(12): 72-76.
- [19] Tao C, Ma F, Chen T, et al. Facile synthesis and performance studies of BSA and PDA@Ag hollow microcapsules using  $\text{SiO}_2$  microspheres as the templates [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 715: 154-160.

(责任编辑:张会巍)