



中空微球结构与性能调控研究进展

程光彦^{1,2}, 武虹秀^{1,2}, 李曼^{1,2}, 刘冉³, 安振国^{1*}, 张敬杰^{1*}

1. 中国科学院理化技术研究所 航天低温推进剂技术国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074

摘要: 作为一类重要的轻量化功能粉体, 中空微球在科学研究和技术开发领域获得了广泛关注。中空结构在处理和应用过程中的完整性和存活率成为材料规模应用的关键因素, 开发出低密度、功能性和高稳定性相结合的中空微球至关重要。中空微球的粒径、球壳组成以及微观结构对其密度、结构强度和功能性具有决定性作用, 因此相关设计与调控的理论与方法研究备受关注。本文从中空微球的基本概念、分类以及合成方法入手, 系统梳理了功能性中空微球的相关研究, 重点综述了中空微球球壳结构单元的化学组成以及微观结构的多尺度设计与高效成型方面的最新进展, 并且介绍了当前中空微球密度、强度和功能性协同调控方面的研究成果, 展望了这一领域的未来发展方向, 为相关研究和应用提供参考。

关键词: 中空微球; 球壳结构; 轻量化; 分区设计; 结构稳定性; 性能调控

中图分类号: TB44

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(XXXX)XX-0001-17

引言

自20世纪后半叶以来, 中空微球的研究便广受

关注, 其新性能的开发一直是研究热点^[1]。研究者们深入探讨了粒径、球壳成分以及微观结构(包括均匀性、缺陷、微晶等)的设计调控, 并分析了这些因素

收稿日期: 2024-08-28; 修回日期: 2024-09-18

基金项目: 航天低温推进剂技术国家重点实验室基金(SKLTSCP202202); 国家自然科学基金(51872298)

作者简介: 程光彦(2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为轻量化功能粉体。E-mail: chengguangyan23@mails.ucas.ac.cn

武虹秀(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为轻量化功能粉体材料。

李曼(1997—), 女, 博士研究生, 研究方向为电磁波吸收中空微球材料。

刘冉(1993—), 女, 博士, 研究方向为磁性复合微球材料。

*安振国(1982—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为功能性中空微球及其轻量化复合材料。E-mail: zgan@mail.ipc.ac.cn (通讯作者)

*张敬杰(1966—), 女, 研究员, 硕士, 研究方向为微米级的晶态和非晶态球形粉体材料的制备及其应用。E-mail: jjzhang@mail.ipc.ac.cn (通讯作者)

引用格式: 程光彦, 武虹秀, 李曼等. 中空微球结构与性能调控研究进展[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, DOI:10.3724/j.issn.1674-4969.20240109.. CSTR: 32282.14.JES.20240109

Cheng Guangyan, Wu Hongxiu, Li Man, et al. Advances in Structural Design and Performance Regulation of Hollow Microspheres[J]. Journal of Engineering Studies, DOI:10.3724/j.issn.1674-4969.20240109.. CSTR:32282.14.JES.20240109

对中空微球性能的影响,并且已有一些综述报道^[2]。但是,关于通过中空微球球壳结构单元的多尺度设计,特别是分区设计协同实现低密度、功能性和高结构稳定性的报道较少。近些年,科研人员在这方面进行了部分探索性研究,通过球壳分区设计和结构单元的多尺度复合初步实现了中空微球性能的控制,并可兼顾结构稳定性^[3]。本综述对中空微球材料的分类和成型方法进行了概述,并基于本课题组在功能性中空微球球壳调控方面的相关研究,重点围绕中空微球球壳结构单元的组成和微观结构的多尺度设计与分区复合,总结评述了相关进展,并探讨了未来的发展方向,以期轻质高强功能性中空微球的设计、调控与技术开发提供参考,并吸引更多的研究者将更多精力投入此领域,推动基于中空微球的轻量化功能性颗粒材料和复合材料的发展。

1 中空微球材料概述

中空微球,凭借其独特的可控结构尺寸、多样化的壳层成分以及可调节的孔道体积,作为一种功能丰富的新兴材料,吸引了研究人员的广泛关注。与传统均匀固体材料截然不同,中空微球的内部能够容纳多种具有不同物理化学性质的组分。这些组分既能独立地与外界环境交互,也能协同作用或相互间发生作用,从而展现出广泛的应用潜力和多样的功能性。

在分类上,中空微球材料主要分为无机中空微球、聚合物中空微球以及无机-聚合物复合中空微球三大类。无机中空微球,主要由玻璃、二氧化硅、金属氧化物、金属粒子等构成,不仅具备良好的热稳定性和高机械强度,能在高温、高压等极端条件下保持优异性能,因而被广泛应用于隔热、耐火及增强填充材料等领域^[4],还因其出色的光电性能,在电磁屏蔽、光电材料、储能材料等方面也展现出巨大潜力^[5]。聚合物中空微球材料涵盖了天然高分子材料(如壳聚糖、纤维素、淀粉等)、半合成高分子材料(如甲基纤维素、醋酸纤维素等)、人工合成高分子材料(如聚苯乙烯、聚丙烯酸酯类、聚酯类、聚酸酐

等)。其中,合成高分子材料因其力学性能通常优于天然高分子,使得以此类材料为基的中空微球具有优异的成球性、抗压性和化学稳定性,常用于药物输送、轻质填充及生物医用材料等领域^[6],此外,其复杂的分子结构和丰富的结合位点为多种结构的自组装提供了可能,使其能作为超级电容器、吸附剂、催化剂载体等材料使用。无机-聚合物复合材料是一种新型复合材料,其中的无机颗粒分散在复合基质中,无机相的尺寸在纳米级(1~100 nm)范围内时,这种复合材料便具备了纳米材料的特性,如表面效应、纳米尺寸效应等,同时融合了无机物的尺寸稳定性、热稳定性和聚合物的韧性、加工性,从而产生了诸多特殊性能^[7]。尽管中空微球已被研制并应用于多个领域,但关于中空微球材料结构稳定性的研究仍相对匮乏。在同时追求低密度、高强度和功能性的中空微球中,中空玻璃微球的应用较为成功,为其他类型中空微球的发展提供了有益的参考和借鉴。

空心玻璃微球(hollow glass microsphere, HGM)是无机中空微球材料的一种,直径在10~200 μm 之间,一般是通过在玻璃粉中加入发泡剂烧制而成,具有高强度、低密度、低热导率、高热稳定性和化学稳定性等优异特性^[8-14],广泛应用于浮力材料^[8],隔热材料^[9],增强材料^[10-12],电磁吸收^[13-14]等领域。表1中统计了部分常见中空微球材料的结构组成和性质应用情况。

近年来,中空微球在国内外学术界受到了广泛的研究关注。目前主要的制备方法包括模板法、乳液/界面聚合方法、自组装技术法、表面活性聚合工艺法、溶胶-凝胶法等,此外软化学法、喷雾干燥法^[13, 14]等也有一定的应用。这些制备方法所得到的中空微球,不仅可以作为载体用于负载各种活性物质,还可以作为添加剂来优化复合材料的性能,甚至直接作为一种具有独特性质的新型材料加以应用。后文重点聚焦于均匀密闭中空微球的制备技术和球壳结构设计,探讨通过制备工艺和结构设计调控中空微球的整体性能的创新策略。

表1 为不同组成的中空微球材料^[4-7]Table 1 Hollow microsphere materials with different compositions^[4-7]

结构	组成	性质	应用
无机中空微球材料	玻璃、二氧化硅、金属氧化物、金属粒子等	热稳定性良好、高机械强度。可适应高温、高压等恶劣条件, 拥有出色的光电性能	隔热材料、耐火材料、增强填充材料、电磁屏蔽材料、光电材料、储能材料等 ^[4-5]
聚合物中空微球材料	壳聚糖、纤维素、淀粉; 甲基纤维素、醋酸纤维素; 聚苯乙烯、聚丙烯酸酯类、聚酯类、聚酰胺	生物相容性好, 良好的化学稳定性、兼容性; 拥有较大的比表面积以及丰富的结合位点	药物输送、生物医用材料、超级电容器、吸附剂、催化剂载体等 ^[6]
无机-聚合物复合中空微球材料	金属纳米粒子-聚合物微球	无机物的尺寸稳定性, 聚合物的韧性、加工性, 纳米表面和尺寸效应	生物医学、催化、光学传感器、电池电极材料等 ^[7]

2 中空微球材料的制备方法

中空微球材料的制备方法可以分为模板法和利用物理化学原理的无模板法。因单一球壳型中空微球是制备多层球壳型中空微球的基础和前提, 本节主要介绍单一球壳型中空微球的制备原理以及研究现状。

2.1 模板法

模板法作为当前制备中空微球最为普及的方法, 无论是采用硬模板还是软模板, 其核心原理均在于利用模板的支撑与框架作用。在这一过程中, 首先在模板的表面组装上一层或多层具有特定功能的外壳材料, 随后通过特定的手段去除模板的核心部分或中间的壳层, 从而形成中空结构。这种方法因其灵活性和可控性, 在中空微球的制备中占据了重要地位。

2.1.1 硬模板法 因去除硬模板的方式不同而衍生出了两种制备方法: 一种方法选用了可用一定溶剂溶解的模板; 另一种方法选用了可通过高温煅烧消除的模板。

(1) 当模板为聚合物[如聚苯乙烯 (PS)]或者酸碱可溶盐 (如碳酸钙) 时, 可以通过有机溶剂或者酸碱溶剂去除模板。Yang 和 Lu 等^[15]利用浓硫酸对中空 PS 凝胶颗粒模板进行内磺化处理, 制备出了 TiO₂ 空心球。具体而言, 他们首先合成了 PS 中空微球。随后, 通过酸处理, 在 PS 中空微球的内外表面上接枝了一系列活性基团, 这些基团包括羟基、羧基以及磺酸基等, 它们具有与多种金属配离子结合的能力。以 TiO₂ 的制备为例, 研究者们将磺化后的 PS 空心球浸

入到 Ti(OBu)₄ 溶胶中。由于配位作用, Ti 前体被成功地组装到了空心球的内外界面上。接着使用二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂来溶解 PS 层。经过后续的处理步骤, 最终得到了壳层为 TiO₂ 的空心球 (如图 1 所示)。

(2) 使用酸碱可溶盐作为模板也可制备中空微球。以碳酸钙 (CaCO₃) 制备空心碳球 (hollow carbon spheres, HCS) 为例, Liao 等^[16]利用 CaCO₃ 作为模板, 制备出了氮掺杂的空心碳球 (如图 2 所示)。他们首先合成了 CaCO₃ 微球, 并将其与盐酸多巴胺进行混合处理, 使得微球的表面均匀地包覆上了一层聚多巴胺。接着, 通过碱洗和高温干燥的步骤, 促使聚多巴胺发生脱水碳化反应。随后使用盐酸对碳化后的产物进行蚀刻, 去除了 CaCO₃ 模板, 从而得到了空心且多孔的碳球, 即 N-HCS 颗粒。为了进一步提升这种空心碳球的功能性, 研究者在碳球上原位生长了 Fe₃O₄ 纳米颗粒, 制备出了 N-HCS-Fe₃O₄ 纳米颗粒复合材料。接着采用滴涂法将这种纳米颗粒修饰到了玻碳电极 (GCE) 上, 构建了能够稳定检测水中氧氟沙星含量的电化学传感器。

(3) 当使用碳球或聚合物胶粒作为模板时, 可以通过高温煅烧的方法有效去除这些模板。若以有机聚合物或有机金属框架 (MOF) 作为原料, 采用溶剂热法进行脱水处理, 可以得到表面带有羟基和酮基等官能团, 具有亲水性的碳质微球。将碳质微球浸入金属盐溶液中, 其表层的官能团会通过配位作用或静电相互作用与金属阳离子紧密结合。在随后的高温煅烧步骤中, 这些结合了金属阳离子的表面层会凝聚并固

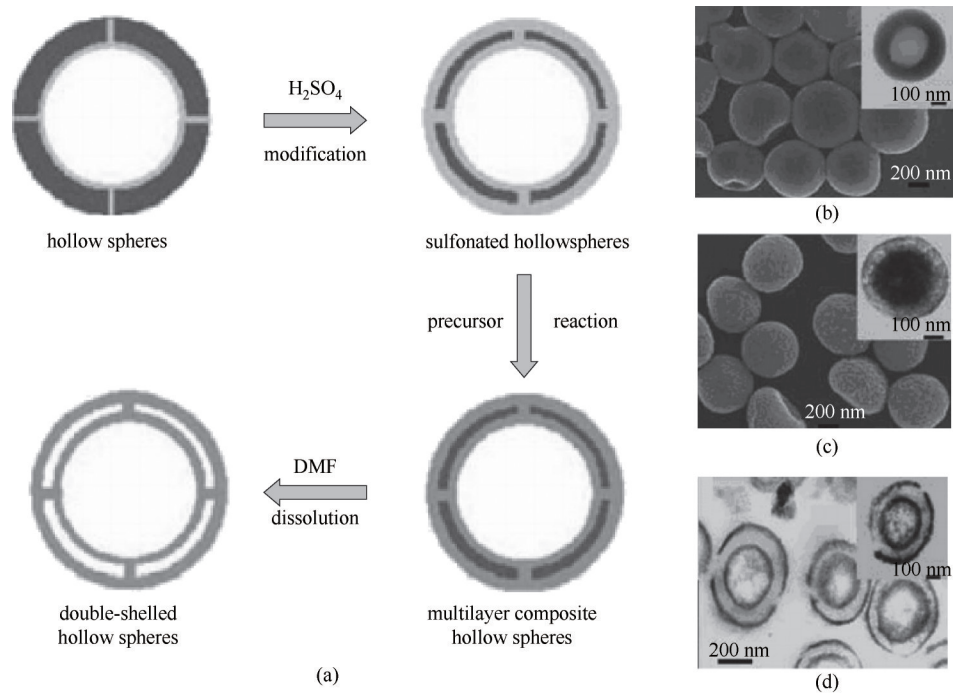


图1 聚合物模板制备双壳层中空微球步骤(a); 磺化聚合物空心球模板(b); TiO_2 复合空心球(c); 双壳 TiO_2 空心球(d)^[15]

Figure 1 Steps in the preparation of hollow microspheres with double shell layers from polymer templates (a); Sulfonated polymer hollow sphere template (b); Titanium dioxide composite hollow sphere (c); Double shell titanium dioxide hollow sphere (d)^[15]

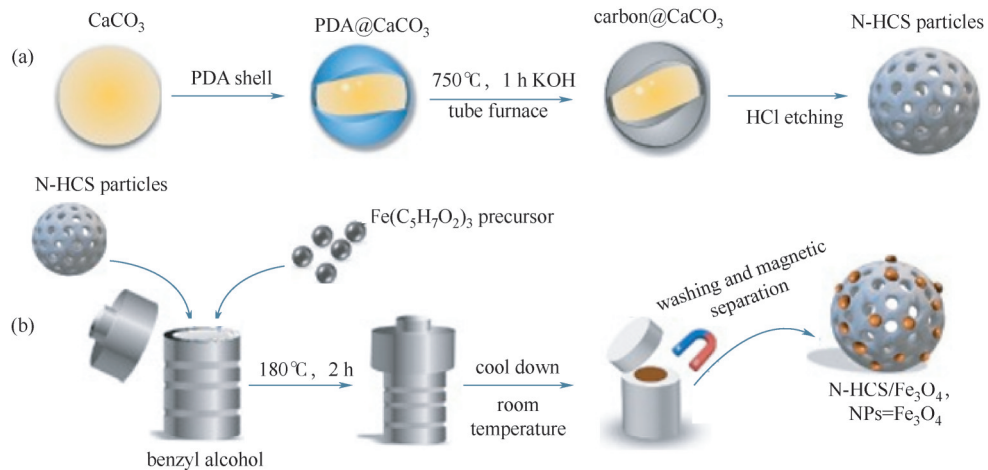


图2 CaCO_3 模板法制备N-HCS/ Fe_3O_4 粒子示意图: 以 CaCO_3 微球为模板制备N-HCS(a); 通过水热法在N-HCS粒子上原位生长 Fe_3O_4 纳米粒子(b)^[16]

Figure 2 Schematic diagram of preparation of N-HCS/ Fe_3O_4 particles by CaCO_3 template method: Synthesis of N-HCS by CaCO_3 template (a); Synthesis of N-HCS/ Fe_3O_4 by *in situ* growth of Fe_3O_4 nanoparticles on N-HCS particles by hydrothermal method (b)^[16]

化, 最终形成氧化物空心球体。例如, Yang等^[17]报道了用碳球作为模板, 制备了直径约300 nm的空心 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 微球。如图3所示, 首先将葡萄糖溶液脱水碳化形成碳质微球, 随后将其浸入含尿素的金属溶液中, 尿素作为沉淀剂能够促进 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 在碳球表

面的沉积, 随后在空气中进行700°C的煅烧, 即可形成高结晶度的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 球壳, 并同时去除碳球模板。

2.1.2 软模板法 使用软模板, 如液体中的气泡、互不相溶试剂里的微乳液, 以及由表面活性剂和超分子

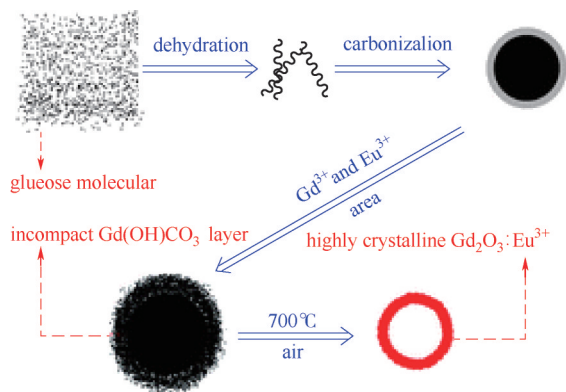


图3 碳球、核壳结构前驱体和空心 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 球的形成示意图^[17]

Figure 3 Schematic representation of the formation of carbon spheres, core-shell structure precursors and hollow $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ spheres^[17]

制备的胶束或囊泡（也称为有组织的分子组装），能够得到壳层颗粒更小（ $<200\text{ nm}$ ），更适合制备精细均匀的中空纳米复合微球，且去除模板相对容易。但由于软模板的可变形性，制备的空心结构的形貌可控性和单分散性通常较差。Zhou 等^[18]以十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）在水中自组装成的多层囊泡为软模板，在 60°C 下合成了单壳、双壳、三壳、四壳的 Cu_2O 空心球（图4）。发现调节 CTAB 表面活性剂的浓度能够调节这些 Cu_2O 空心球的结构。图4(a)以 CTAB 胶束分子作为模板，图4(b)以 CTAB 单层囊泡作为模板，形成了 Cu_2O 单层中空微球，图4(c)以 CTAB 多层囊泡作为模板，形成了 Cu_2O 多层中空微球。

相较于硬模板法，软模板法的模板去除过程更为

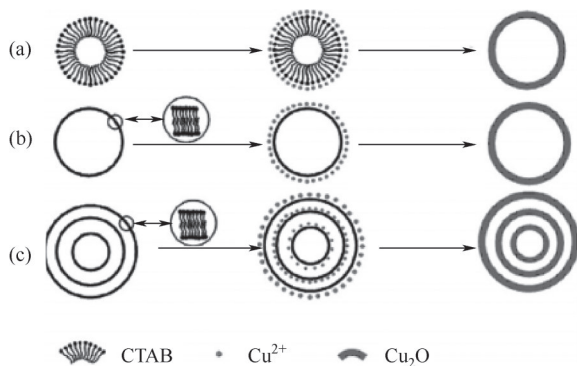


图4 利用 CTAB 模板制备 Cu_2O 空心球^[18]

Figure 4 Preparation of Cu_2O hollow structures using CTAB templates^[18]

温和，通常可以通过模板的自溶解或溶剂的简单蒸发来实现。此外，液滴模板法还具备一个显著优势，即能够轻松且有效地将药物或其他生物活性物质包裹进球体内部，这对于治疗疾病应用尤为重要。但缺点是软模板法的使用条件相对严格：例如，乳状液滴在热力学上是不稳定的，且作为壳材料的前体需要同时在连续相和液滴相中存在；超分子胶束和囊泡的结构及其稳定性也容易受到诸如溶剂极性、pH 值以及溶液离子强度等多种因素的影响，因此在采用这些软模板进行实验时，对条件的控制要求较为苛刻。

2.2 无模板法

常用的无模板制备中空微球的方法有 Ostwald 熟化法、雾化干燥法等。

2.2.1 Ostwald 熟化法 Ostwald 熟化是晶体形核与生长过程中的一种经典机制。在晶体生长阶段，由于较小的晶体拥有更大的比表面积，因此其总界面自由能也相对较高。为了降低这种自由能并使晶体结构更加稳定，小晶体往往会倾向于融合形成大晶体。Chen 等^[19]基于 Ostwald 熟化机理制备了非均相中空微球 $\text{NiS}-\text{Cu}_9\text{S}_5/\text{NC}$ （图5）。先将前体溶液热处理 6 h 后， $(\text{NiCu})\text{S}$ 纳米微球随机聚集而形成。随后在 Ostwald 熟化的影响下，不规则的凝聚体形成中空微球状态，最后在 600°C 的氩流下碳化 6 h 形成 $(\text{NiCu})\text{S}/\text{CN}$ 。 $\text{NiS}-\text{Cu}_9\text{S}_5/\text{NC}$ 的中空结构减轻了钠离子电池电极中嵌/脱钠过程中的应力，增加了有效活性面积。 $\text{NiS}/\text{Cu}_9\text{S}_5$ 的异质界面为 Na^+ 提供了活性位点，加快了电子/离子的迁移速度。 $\text{NiS}/\text{Cu}_9\text{S}_5$ 的能级差异形成了内置电场，加速了载流子的传输，提高了电活性和导电性。

2.2.2 雾化干燥法 雾化干燥法用于制备 HGM，其优势在于能直接获得干燥颗粒，且省去了复杂的模板去除步骤。该方法的基本原理是，将玻璃粉末与发泡剂按比例混合均匀后，利用喷雾干燥塔对浆液体系进行雾化喷烧。喷烧过程中，发泡剂分解产生气体，进

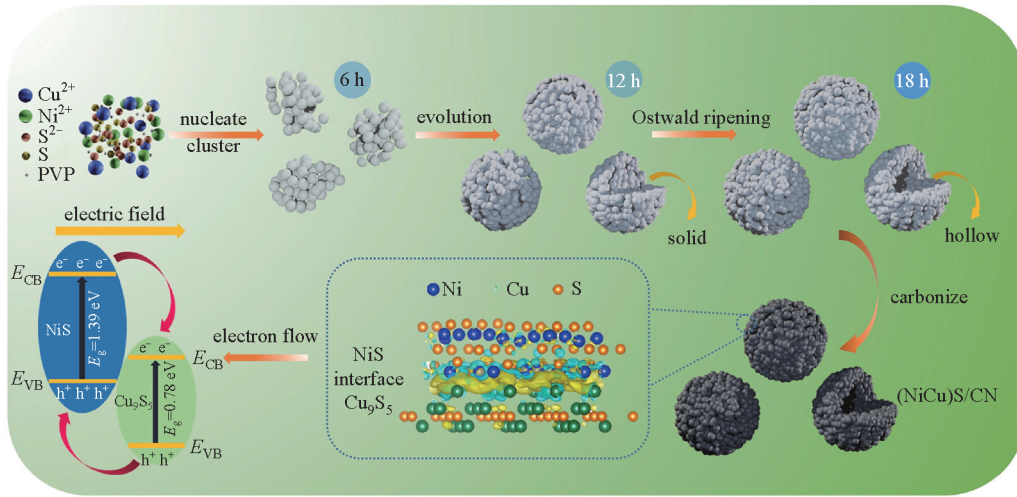


图5 NiS-Cu₉S₅/NC合成过程示意图^[19]

Figure 5 Schematic illustration of the formation process of the NiS-Cu₉S₅/NC^[19]

而形成中空微球。同时，通过调节干燥塔的温度，可以灵活调整工作状态。此方法的一大优点是，通过调整原料溶液的浓度、雾化参数及干燥条件等操作参数，能够精确控制所得中空微球的尺寸、壁厚和表面特性，以满足多样化的应用需求。一个典型的雾化干燥法应用实例是中国科学院理化技术研究所团队开发的基于雾化干燥的软化学法制备HGM工艺^[20]。该工艺已成功实现从实验室研究到中试，再到工业化生产的完整链条。所制备的HGM通常由碱石灰硼硅酸盐体系构成，是微米级、均匀且密闭的中空微球。图6为HGM的光学显微镜照片，清晰见到空心玻璃样品为典型的空心球体，粒度分布小，球形度好，其壳厚为1~2 μm^[21]。图7展示了雾化干燥设备的主要构成，包括原料输送装置、雾化器、干燥塔和离心分离装置^[22]。

表2归纳了三种制备方法的优缺点。硬模板法能够精确调控空腔尺寸，且便于扩大生产规模，所制备的产品具有明显的单分散性。然而，采用热烧结和化学蚀刻法去除模板不仅耗时，而且能耗较高。相比之下，软模板法更易于去除模板，能够制备出更为精细的中空结构颗粒。但软模板的可变形性往往导致所制备空心产品的形貌可控性和单分散性较差，同时，由于实验条件较为苛刻，该方法在工业应用上受到一定限制。无模板法则是基于物理过程来形成中空结构，

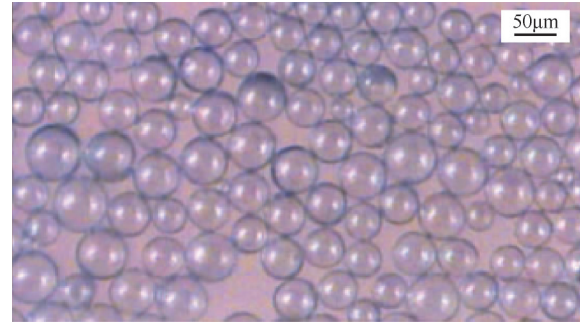


图6 空心玻璃微珠光学显微镜照片^[21]

Figure 6 Optical micrograph of hollow glass microspheres^[21]

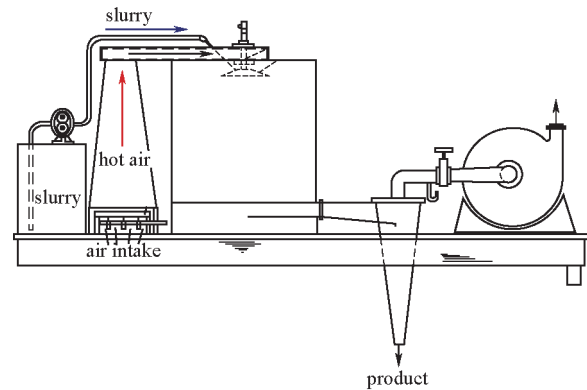


图7 雾化干燥设备主要构成^[22]

Figure 7 Schematic diagram of spray drying equipment^[22]

无需去除模板，从而显著提高了制备效率，降低了能耗，为工业应用奠定了坚实基础。特别是基于喷雾干燥法制备中空玻璃微球的技术，已经成功实现了工业

表2 不同的中空微球制备方法比较^[14-20]Table 2 Different methods of hollow microspheres preparation^[14-20]

制备方法	模板材料	方法优点	方法缺点
硬模板法	碳球、聚合物、金属粒子、金属氧化物等	易于通过模板的选择调控空腔的大小和尺寸分布, 可获得单分散微球	模板除去过程费时且耗能, 且去除过程可能影响中空微球的球壳致密性, 模板颗粒易团聚 (尤其在小尺寸的情况下) ^[14-16]
软模板法	液体中的气泡、互不相溶试剂中的微液滴、由表面活性剂和超分子形成的胶束或囊泡 ^[17]	模板分散性好, 能够制备更加精细的中空结构颗粒, 更容易去除模板	制备的空心产品的形貌和单分散性通常较差, 实验条件苛刻, 面向大批量工业应用存在较大困难和局限性
无模板法	—	提高了制备效率, 降低了能耗, 利于工业批量生产 ^[19]	对中空微球组分要求高, 适用材料范围较窄, 制备的中空微球结构参数和尺寸分布范围宽 ^[20]

化。中空玻璃微球因其低密度、高强度以及已实现工业化制备等优势, 在多种应用条件下展现出广阔的应用前景。为了进一步拓展中空微球材料的应用范围, 以中空玻璃微球为支撑层, 多层功能性球壳复合的中空微球组分与结构复合化策略应运而生。与其他多层中空结构相比, 中空玻璃微球复合材料的制备工艺更为简单, 更加适合工业化生产^[22]。

3 中空微球的组分与结构复合化

异质球壳间的分层复合是中空微球同时获得低密度、高强度和功能性的有效手段, 例如, 具有各种壳的功能化空心微球在光催化、电催化、光热蒸发、电磁吸收或屏蔽等方面都有应用^[23-27]。单一球壳内部的双-多组分复合, 能够在成型的同时实现化学组成、晶相、晶粒尺寸等的调控, 形成轻量化、高强度以及功能化中空微球。

在中空微球球壳设计中, 合理设计多种相的化学组成、尺寸和几何结构, 可以有效地定制复合体系的特殊功能。You 等^[28]通过水热法和煅烧处理, 合成了具有层次化结构的 Co_3O_4 /氮掺杂碳空心微球 (Co_3O_4 /nitrogen-doped carbon hollow spheres, Co_3O_4 /NHCSs)。在此过程中, NHCS 作为硬模板, 其表面促进了 Co_3O_4 的生成; SiO_2 微球作为牺牲模板, 在反应过程中逐渐溶解。所制备的 Co_3O_4 /NHCSs 复合材料展现出卓越的电极活性材料性能: 相比于 Co_3O_4 纳米棒在 1 A/g 下的 318 F/g 和 20 A/g 下的 67.1% 的电容保持率, 该复合材料在 1 A/g 下的比电容达到 581 F/g,

且电容保持率高达 91.6%。此外, 该器件在 753 W/kg 的功率密度下, 能够提供 34.5 Wh/kg 的高能量密度, 并展现出良好的循环稳定性。Lou 等^[29]采用水热法成功制备了一种新型的 ZnO/MoS_2 复合空心多孔微球, 该复合材料将 MoS_2 修饰在空心多孔 ZnO 微球上, 得益于其中空多孔结构所带来的高比表面积、不同组分间的多界面极化效应以及阻抗匹配的优化, 该复合材料在微波吸收性能方面表现出色, 尤其是宽带微波吸收能力尤为突出。当填料质量分数为 30% 时, 在 11.84 GHz 频率下, 其最小反射损耗达到 -35.8 dB, 超过 -10 dB 的吸收带宽更是达到了 10.24 GHz (覆盖 7.76~18 GHz 频段), 且厚度仅为 2.5 mm。Li 等^[30]设计并合成了具有高导电性外壳的极性空心纳米球, 该外壳由二氧化钛 (TiO_2) 和碳作为硫宿主构成 (TiO_2 @C-HS), 具有高密度的氧和钛空位, 表现出优异的导电性, 通过极性壳层来有效地阻止锂多硫化物 (Lithium-polysulfides, LiPSs) 向外扩散, 可提高锂硫电池的循环寿命。

使用低成本、易成型且易获得大比例空腔的球壳材料 (如 HGM) 作为支撑基底是构筑分层复合球壳结构的有效手段。基于 HGM 有足够的强度和稳定性, 因而在后续壳的定向组装期间, 空心结构和第一球壳可以保持稳定。An 等^[31]通过将简便可靠的以硅酸盐玻璃为第一壳层, 通过三步法实现了玻璃-金属-金属三层球壳空心微球的简单制备。实验步骤如图 8 所示, 首先通过喷雾干燥-熔炼步骤制备硅酸盐空心玻璃微球 (glass-shell hollow particles, GSHP), 随后在玻璃球表面覆盖 KH550 并修饰银离子, 在银离子

诱导下，用次磷酸钠还原镍离子形成NiP，覆盖在GSHP上，形成双层球壳结构（double-shell hollow particles, DSHP），随后通过NiP化学还原二价钴离子和二价铁离子，形成CoFeP并均匀覆盖在NiP球壳上，得到三层空心微球（triplex-shell hollow particles, TSHP）。TSHP除具有磁性外，还具有可调谐的导电、介电和电磁波吸收性能。研究发现使用KH550对GSHP的表面接枝和随后的Ag诱导修饰是Ni-P壳形成的两个关键点。此外，组装CoFeP壳的对比实验结果表明，通过适当地监测反应体系的组成，并进一步调整最终产物的磁性能，可以控制最外层CoFeP壳的组成和结构。

空心玻璃支架-铁磁金属双壳-三壳空心结构虽然具有密度低的优点，但外层金属壳会形成导电网络，导致严重的阻抗失配，极大地阻碍了入射电磁波（electromagnetic wave, EMW）的穿透和传输。因此，如何合理调节铁磁金属复合材料的结构和电磁性能，同时实现低密度、高稳定性和优异的EMW耗散性能，仍然是一个很大的挑战。另一个难点是金属球壳保持稳定需要硅酸盐内壳具有清洁和光滑的表面，同时金属壳的原位还原和组装需要保持球形，并保持相对致密和均匀。另一方面，An等^[13]采用分阶段组装壳的方法制备了低密度夹层结构硅酸盐-钴-碳三层壳复合中空微球（composite hollow microspheres, CHMs）。首先通过喷雾干燥-高温熔融法制备了具有坚固硅酸盐壳的空心微球，然后在煅烧

诱导碳化过程中，将CoNi壳层进行双界面共缩结晶，形成最终产物。空心微球的密度随着碳壳与CoNi的逐步组装而逐渐增大，而在相同静压下空心微球的破碎率变化趋势相反。此外，丰富的界面具有优异的电导率、多种电磁耗散机制和合适的阻抗匹配，有利于三壳层CHM形成优异的电磁吸收性能，最小反射损耗值可达-55.4 dB，有效频率范围可达6.8 GHz。此外，当用作轻质功能填料时，所得聚合物-三层壳CHMs复合材料的密度低至0.92 g/m³，抗压强度高达(132 ± 2.1) MPa。

多层异质球壳复合能实现功能性与稳定性相协调，通过中空微球球壳表面设计与修饰掺杂还可以实现低密度与功能性的相得益彰。例如，Zheng等^[32]将聚多巴胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵接枝到中空玻璃微球上，凭借着中空玻璃微球的低密度性质，制备了具有自漂浮能力的增强聚多巴胺壳结构吸附剂，该吸附剂实现了高效的表面固液分离，在去除溶解污染物和经济高效分离方面具有很大的潜力。Han等^[33]采用石墨烯包裹ZnO空心球，制备了独特的异质结构，巧妙降低了材料的阻抗匹配，优化电磁波吸收性能。当氧化石墨烯与ZnO的质量比为12:8.8时，该复合材料在9.7 GHz处的最大吸收为-45.05 dB，而样品厚度仅为2.2 mm。Wang等^[34]在得到的甘油酸钼固体微球（Mo-glycerate, MoG）的基础上，将MoG与盐酸多巴胺在140°C、氨气存在下反应，多巴胺在MoG球表面聚合，而MoG固体球被缓慢蚀

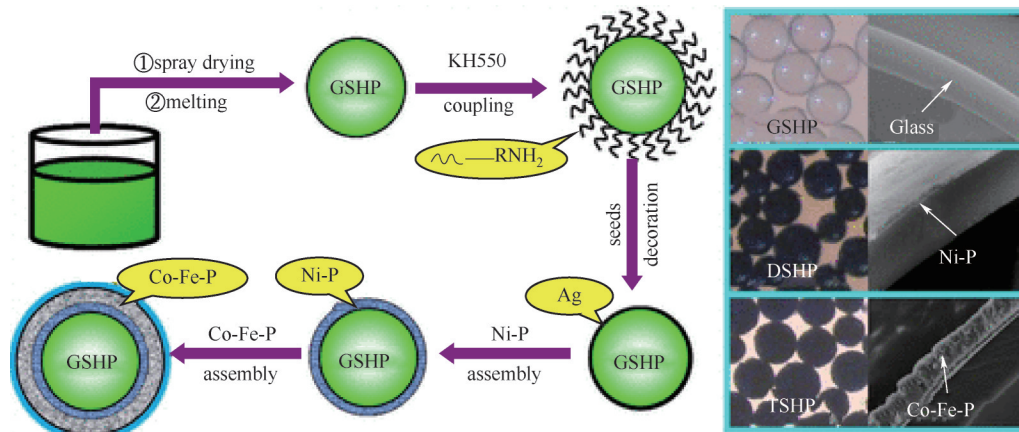


图8 玻璃-金属-金属三层中空微球制备步骤^[31]

Figure 8 Steps in the preparation of glass-metal-metal triple-layered hollow microspheres^[31]

刻, 溶解和聚合同时发生, 形成了三壳 Mo-PDA 空心结构。

尽管已经设计出了大量应用于各个领域的中空微球, 但由于其结构稳定性、材料制备工艺的复杂性以及是否适合工业生产和大规模应用等因素的考量, 许多中空微球结构在实际应用中的推广受到了限制。因此, 具备低成本、高产量、工艺简单、高稳定性等特性的空心玻璃微球 (HGM) 成为了解决这些问题的有效方案之一。这一方案也催生了对于中空微球多尺度设计以及分区设计的创新理念, 旨在实现功能性与稳定性的完美结合。

4 中空微球的分区设计研究

为实现中空微球球壳结构单元的精确调控, 有必要将合成过程控制和之后的后处理相结合。通过材料合成过程控制可以有效调节球壳化学组分与结构, 一方面可以控制金属颗粒间的聚集, 提高其分布的均匀程度, 另一方面可以形成特定孔道结构, 从而增强材料性能; 材料合成后的后处理可以使球壳组分重新分布, 从而利用同一种材料实现不同的功能。异质球壳间的分层复合为球壳结构单元的精细调控提供了可能, 也保证了结构与性能调控的同时保持低密度和高强度, 是有潜力的中空微球设计与研发方向。

4.1 合成前处理

按照材料应用场景的需要, 在合成前调控各物质的比例, 实现低密度、高机械强度和适当功能性的最佳适配机制是重要手段。其中, 双层壳混合空心微球的结构是相对简单的模型, 两层的设计重点不同。例如, 内层可以设计为大而中空的坚固层, 而外层构建为强调功能的功能层, 但目前两层间比例控制的合理设计和实现、制备条件的影响以及相应的潜在机制的相关研究还不足。Jia 等^[35]通过喷雾干燥造粒-熔融成型-种子诱导组装的方法成功构建了玻璃-钴双层空心微球, 通过改变两种非均相 (即玻璃和钴) 的进料比和合成后的热处理条件, 可以定制层厚度和微观结构, 从而协调机械性能和电磁性能。研究表明, 功能钴层的存在也对机械强度的提高有显著的贡献, 这表

明双重增强源于 Janus 结构设计。合理设计 Janus 非均相壳, 可使空心微球具有低密度 ($0.45\sim 0.69\text{ g/cm}^3$)、高机械强度 ($0\sim 40\text{ MPa}$ 等压承受、90% 体积存活率)、宽电导率 ($8.12\sim 61.8\text{ S/cm}$) 和磁响应 ($36.61\sim 72.28\text{ emu/g}$) 调谐范围的协同增效性。

在微波吸收领域, 磁相的空间分布结构也会影响界面状态和阻抗, 这对增强微波吸收也有很大的帮助。而且, 磁相能够整体分布在空心球形结构的碳基体中, 均匀地形成杂化的基体-分散相微观结构, 这为界面富集、阻抗调节、引入空心结构产生的额外衰减机制的协同作用, 增强微波吸收开辟了一条新的途径。Liu 等^[36]以多孔碳为基体, FeCo 纳米晶为分散相制备了异质结构多孔中空微球 (porous hollow microspheres, PHMs), 制备流程如图 9 所示。首先将混合均匀的前体料液通过雾化过程形成微米级的球形液滴, 由于比表面积增大和外部温度的升高, 溶剂快速蒸发, 同时在温度梯度和空气流动的作用下, 外部热量大于内部, 外部迅速固化形成外球壳, 而内部溶剂不断蒸发, 气体的释放促进了多孔结构的形成。FeCo 合金原位碳热还原促进了纳米金属颗粒的良好分布, 这有效改善了表面的介电性质, 改善了阻抗匹配, 同时不同介质的相互接触形成了大量异质界面, 这些界面能够很好地促进偶极子极化和介电极化, 增强电磁波的介电损耗。如图 10 所示, 碳相和磁相的合理分布带来的微波耗散机制可以概括为四个方面。①金属氧化物阻碍了碳基体和金属之间形成导电网络, 降低了电导率, 从而改善阻抗匹配; ②大量不同的原子形成了异质界面, 增强偶极子极化作用; ③碳基体的无定形结构, 局部石墨化纳米晶体的形成以及一定程度的缺陷结构, 允许入射波较为容易地穿透外壳, 同时增加介电损耗; ④中空-介孔结构增加了电磁波的传播路径, 这使得多重反射损耗被纳入考虑范畴内。在随后的测试中, 样品在匹配厚度为 2.64 mm 时的吸收带宽为 7.44 GHz, 煅烧至 700°C 时, 最小反射损耗 (return loss, RL) 达到 -58.69 dB, 用量减少 20% (质量分数), 匹配厚度为 1.76 mm。

4.2 合成后的后处理

在实现多层球壳功能性和稳定性复合化的前提

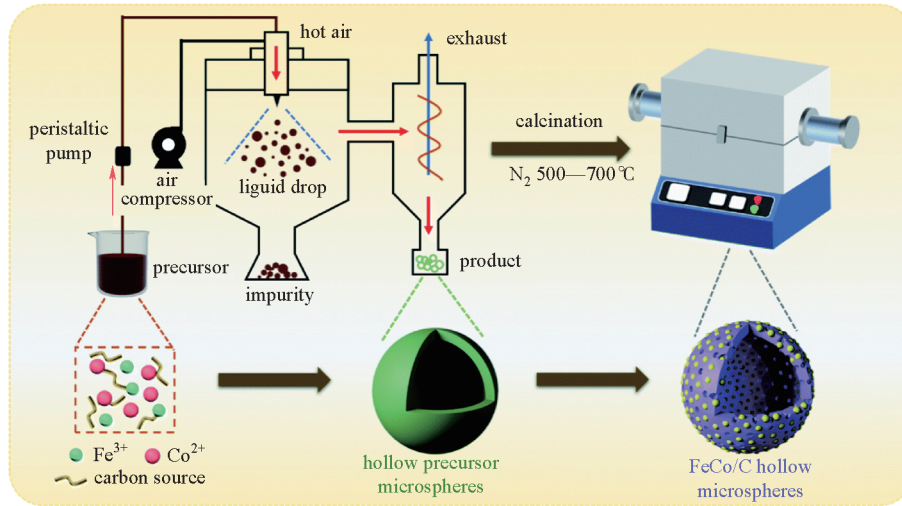


图9 FeCo/C PHM制备流程图^[36]
Figure 9 Flowchart of FeCo/C PHM preparation^[36]

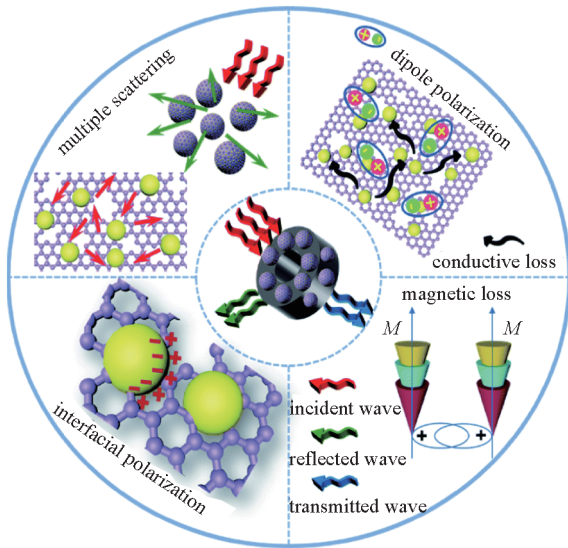
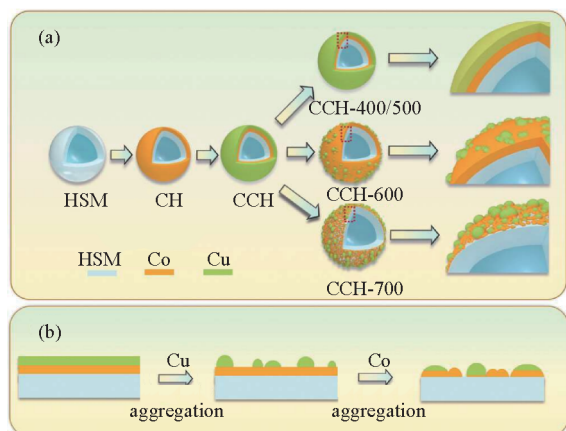


图10 壳体复合空心微球的微波吸收机理示意图^[36]
Figure 10 Schematic diagram of the microwave absorption mechanism of shell composite hollow microspheres^[36]

下，合成后的后处理（如煅烧）可以调控球壳结构单元的分布状态，并实现多种功能之间的转变，这种调控策略为材料性能的进一步优化提供了新的途径。Jia 等^[37]通过一种简单而有效的煅烧诱导聚集策略，实现了混合空心微球双金属结构单元的可控重塑。为了保证煅烧过程中结构在机械强度和耐高温性能方面的稳定性，研究采用空心硅酸盐微球（hollow silicate microspheres, HSM）作为坚固支撑。通过诱

导直接组装在玻璃壳上，形成钴中间壳和铜外壳。随后进行煅烧诱导聚集，重塑了金属外壳的建筑单元，实现了从微波屏蔽到吸收的转换。研究发现，煅烧温度对 Co-Cu 双金属建筑单元组装和聚集状态有显著影响。由于 Cu 和 Co 的扩散速率随着煅烧温度（calcination temperature, CT）的增加而提高，在 CT 值达到 600°C 时，Cu 壳层向微颗粒聚集，Co 壳层无明显变化[图 11(a)]，这是由于在最小化体系表面能的驱动下 Cu 的扩散速度比 Co 快，由于扩散速率低，Co 不能聚集。由于 Co 扩散速率的增加，导致 Co 壳层变得不连续。电导率在 CCH-500(CCH: Cu-Co-HSM 三层空心微球, CT=500°C)达到峰值，随后 CCH-600 (CT=600°C)和 CCH-700(CT=700°C)进一步下降，这是由于 Cu 外壳的聚集使得球壳变得不连续，破坏导电网络，导致微波屏蔽性能的下降，但是对于 EMW 吸收性能，CCH-700 在匹配厚度为 2.37 mm 时，最小反射损耗达到了 -57.22 dB，表现出最佳性能，并且在最小厚度为 1.33 mm 的情况下也实现了 4.64 GHz 的最大有效吸收带宽，这表明依赖 CT 的构建块聚集对微波屏蔽到微波吸收的转变起到了关键作用。通过金属壳构件分布状态的微调可以显著影响材料的电磁性能，这体现出球壳微观结构的多尺度设计与分区复合的重要性。



HSM—空心硅酸盐微球; CH—Co-硅酸盐双层空心微球;
CCH—Cu-Co-硅酸盐三层空心微球; CCH-400/500/600/700—煅烧
处理温度为400/500/600/700的CCH

图 11 CCH 制备以及不同温度下煅烧处理示意图: 不同煅烧温度下的 CCH(a); CCH-700 形成步骤(b)^[37]

Figure 11 Synthesis of CCH and CCHs at different calcination temperatures: Synthesis of CCH at different calcination temperatures (a); CCH-700 formation steps (b)^[37]

5 中空微球与聚合物基体复合的优化

在前期的研究中,许多空心微球的实际密度并未得到足够关注,原因可能是在单微米甚至纳米尺寸的空心微球外壳中难以同时实现高中空内部比(提供低密度)、高机械强度、良好的功能和简单的批量生产。因此,通过分区设计和控制装配策略,同时优化中空微球的密度、强度和功能很有意义。此外,在实际应用中,中空微球的分散性较高,这也导致材料的重复利用较为困难,而通过聚合物基体与中空微球的复合既能降低成本,又为中空微球提供了良好的载体,解决了回收利用这一难题。

中空微球制备成型后,一般呈粉体状态,由于球形度优良,使其有类似“牛奶”般极强的流动性,但当需要其应用于深海勘测、航空航天、隔热材料等领域时不能直接加工和使用,故很多情况下需要与聚合物基体复合,形成块体或特殊设计的复合材料结构。而通过中空微球球壳整体和表面微区设计,可调控复合材料的综合性能。

复合泡沫(syntactic foams, SF)是通过在金属、陶瓷或聚合物基体(粘结剂)中嵌入多孔或空心微球(填料)而机械合成的复合材料。复合泡沫一词最初

是由一家生产电木的公司(1955年)^[38]提出,该公司将中空酚醛微球嵌入环氧树脂、酚醛黏合剂或聚酯基体中,形成一种轻质复合材料,内部的空心微球所封闭的孔隙为材料提供了闭孔泡沫结构,而且因空心微球具有比基体低得多的密度,具有密度调节剂的作用^[39-44]。通过中空微球与基体复合,一方面可以优化材料性能,另一方面可以提高整体结构的稳定性。

5.1 优化材料性能

聚合物基体与HGM通过粘接剂相结合,是复合泡沫(syntactic foams, SF)首选的制备方式。HGM具有比基体更低的密度,可以作为密度调节剂进行填充,密度的降低带来的是SF在同等体积下将产生更大的浮力,这奠定了其在深海环境的应用基础^[45]。此外,HGM作为无机绝热填料被填充入生物高聚物气凝胶时,可以作为高阻燃材料^[5]。聚合物形成的多孔网络结构,一方面提高了孔隙率并降低热导率,另一方面聚合物化学交联可调节HGMs的填充体积,实现均匀分布。Wang等^[46]采用壳聚糖气凝胶和不同体积的HGM为原料,通过化学交联、冷冻干燥和硅基化改性等工艺组装了生物聚合物气凝胶复合材料,HGM体积分数为40%~60%的复合材料具有密度低、孔隙率高、热导率低、力学性能好、阻燃性能优异等特点。按照GB 8624—2012分级标准,含60%(体积分数)HGM的复合材料可达到A1级不燃。

5.2 优化界面状态

当聚合物基体与HGM结合以实现复合材料易于定制、密度低、机械强度高时,不可避免地涉及到球壳与基体之间连接界面的结合强度,这是影响复合材料机械强度、抗变形能力的关键因素。除传统的基体材料自身设计和偶联剂的引入外,针对中空微球的表面改性或功能化过程对界面力学作用状态和功能网络的有效构筑也发挥重要作用。

在深海领域,SF必须同时具有高机械强度(承受静水压力)、耐水性和低密度的性质。因此,对中空微球表面改性,协调微球成型度与界面亲和力这两个因素,在实现复合泡沫轻质高强化上显得尤为重要。

由于HGM表面化学结构的惰性，它们在树脂基体中难以长期稳定分散，容易发生团聚和相分离，进而导致复合泡沫的力学性能下降。近年来，针对HGM的表面改性研究层出不穷，其中一种有效方法是在HGM表面接枝各种活性基团。这些活性基团能够通过化学键的桥连、氢键和范德华力等物理作用，以及空间位阻效应，显著提升HGM与基体的相容性。例如，Vignali等^[41]应用氨基丙基三乙氧基硅烷（APTES）与HGM表面接枝，改善了HGM与聚(ϵ -己内酯)基体的结合性能。Huang等^[47]应用APTES、二(二辛基焦磷酸盐)钛酸二辛酯（NDZ-311）、戊二醛（GA）与HGM表面偶联，提高表面疏水性，通过降低表面粒子间的极性，从而降低HGM之间的团聚概率，提高其与基体界面的相互作用。Ma等^[48]使用3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷（KH-570）与HGM表面反应，增强了其与呋喃树脂的相互作用。Yuan^[49]采用高强度空心硅酸盐微球（HSM）作为填充剂和酸酐固化环氧树脂作为基体，合成高强度轻质合成泡沫，发现酸淬、淬火后热处理可以有效地对HSMs的表面和SF的界面进行性能调控。如图12(a)~(c)所示，表明酸淬、后淬火热处理后，疏水性增加，且如图12(e)所示，当碱性金属氧化物含量降低，这两个因素的协同作用导致聚合物基体与HSMs之间的亲和力提高，SF的稳定性增加。说明HSMs的表面

改性显著提高了抗压强度、断裂韧性和耐水解性（湿热处理后最大增量——断裂韧性和抗压强度分别提高12.93%和6.39%）。

通过调节HGM的体积分数和分布状态达到最佳值，以提高SF结构稳定性的方法同样重要。聚合物基体在刚开始加入HGM时，抗拉强度和模量有所提高，但当HGM的体积分数超过一定比值时，SF的力学性能将有所下降，这可能是由于过多微球导致的微球之间的团聚以及材料之间界面作用减弱对复合泡沫力学性能产生较大影响^[5,50]。

另外，可以通过改变基体界面和填充气泡的方式，降低密度同时提高复合泡沫的力学性质。Liu等^[51]采用聚甲基三乙氧基硅烷的化学改性方法对环氧树脂进行改性，以提高环氧树脂的韧性，通过在环氧树脂中加入发泡剂的方式，产生大量气泡以起缓冲作用。同时，气泡的存在有可能优化中空微球在环氧树脂中的分布，避免微球的局部团聚，增强整体压缩强度。

6 结论与展望

本文简要综述了中空微球的定义、分类以及合成方法，重点阐释了中空玻璃微球在轻质高强度领域的重要性，并对多层球壳设计与调控、单层球壳组分调

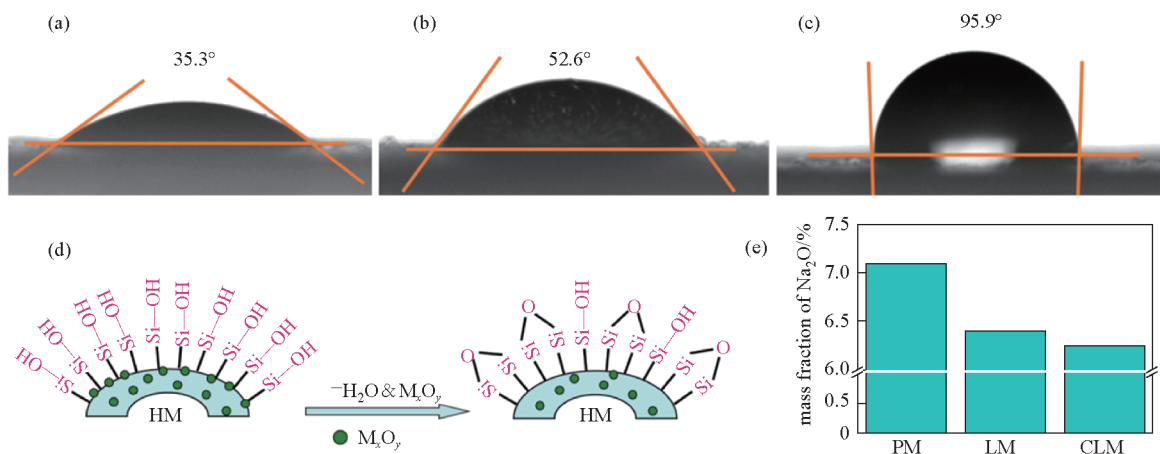


图12 20 s后不同空心微球上水滴的照片：未处理(a)、酸浸处理(b)、酸浸后煅烧处理(c)；酸浸和煅烧过程中可能的表面化学变化示意图(d)；XRF测得的不同空心微球壳中氧化钠的重量比^[49]

Figure 12 Photographs of water droplets on different hollow microspheres after 20 s: untreated (a), acid-impregnated treatment (b), acid-impregnated followed by calcination treatment (c); Schematic diagram of possible surface chemical changes during acid-impregnation and calcination(d); Weight ratio of sodium oxide in the shells of different hollow microspheres as measured by XRF(e)^[49]

节、合成前与合成后两种分区设计机制, 以及复合泡沫中球体与基体连接优化进行了初步总结。中空微球异质球壳间的分层复合为球壳结构单元的精细调控提供了可能, 也保证了结构与性能调控的同时保持低密度和高强度, 是有潜力的中空微球设计与研发方向。同时, 面向中空微球复合材料轻量化和功能-结构一体化, 微球自身结构特性和界面物理化学状态的协同设计并有效控制是另一重要方向。未来通过对其材料体系普适性和高效制备技术的进一步研究, 有望助力中空微球材料的轻量化和功能-结构一体化。

具体而言, 异质球壳间的分层复合是同时获得低密度、高强度和功能性的有效手段。以低成本、易成型且易获得大比例空腔的球壳材料(如HGM)作为支撑基底是构筑上述分层复合球壳结构的有效手段。笔者所在研究团队通过软化学法实现了HGM的高效成型, 并将其与不同的异质功能层复合, 例如Cu-Co双壳结构, 硅酸盐-Co-C三壳结构, 玻璃-金属-金属

三壳结构, 研制出轻质高强型微波屏蔽/吸收、热控、催化等轻量化功能材料。

另外, 对于中空微球球壳结构单元的调控, 有必要将合成过程控制和合成后的后处理相结合。材料合成过程的控制可以有效调节球壳化学组分与结构, 一方面可以控制金属颗粒间的聚集, 提高其分布的均匀程度, 另一方面可以形成特定孔道结构, 从而增强材料性能。材料合成后的后处理可以是球壳组分重新分布, 从而利用同一种材料实现不同的功能。

最后, 中空微球的应用场景多涉及与不同基体结合构筑复合材料。面向功能性与机械强度的协同强化, 中空微球与基体的界面连接状态调控对复合材料整体的性能起关键作用。除传统的基体材料自身设计和偶联剂的引入外, 针对中空微球的表面改性或功能化过程对界面力学作用状态和功能网络的有效构筑也发挥重要作用。

参考文献

- [1] Zhang X, Bi R Y, Wang J Y, et al. Delicate co-control of shell structure and sulfur vacancies in interlayer-expanded tungsten disulfide hollow sphere for fast and stable sodium storage[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(7): 2209354.
- [2] Bertling J, Blömer J, Kümmel R. Hollow microspheres[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2004, 27(8): 829-837.
- [3] Hu Y, Mei R G, An Z G, et al. Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 79: 64-69.
- [4] Sun J T, Cai F, Tao D Z, et al. Enhanced thermal insulation of the hollow glass microsphere/glass fiber fabric textile composite material[J]. *Polymers*, 2021, 13(4): 505.
- [5] Anirudh S, Jayalakshmi C G, Anand A, et al. Epoxy/hollow glass microsphere syntactic foams for structural and functional application-a review[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 171: 111163.
- [6] Zhao Z H, Huang Y S, Du J, et al. Wrinkled hollow carbon spheres with adjustable diameter for high-performance supercapacitors[J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2023, 18(16): e202300486.
- [7] 张建安. 无机/聚合物复合微球的设计、合成及形貌控制研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
Zhang J A. Design, synthesis and morphology control of inorganic/polymer composite microspheres[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011.
- [8] Lehms D, Weise J, Szlancsik A, et al. Fracture toughness of hollow glass microsphere-filled iron matrix syntactic foams[J]. *Materials*, 2020, 13(11): 2566.
- [9] Kang B H, Yang X Y, Lu X. Effect of hollow glass microsphere on the flame retardancy and combustion behavior of intumescent flame retardant polypropylene composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(8): 4307-4324.
- [10] Dong X, Wang M C, Tao X, et al. Properties of heat resistant hollow glass microsphere/phosphate buoyancy materials with different coatings[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 415-420.
- [11] Ding J J, Liu Q, Zhang B, et al. Preparation and characterization of hollow glass microsphere ceramics and silica aerogel/hollow glass microsphere ceramics having low density and low thermal conductivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154737.

- [12] Liu L, Yu S R, Liu E Y, et al. Effect of Ni addition on the mechanical and degradation properties of hollow glass microsphere/Mg alloy composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157125.
- [13] An Z G, Zhang J J. Facile large scale preparation and electromagnetic properties of silica-nickel-carbon composite shelly hollow microspheres[J]. *Dalton Transactions (Cambridge, England)*, 2016, 45(7): 2881-2887.
- [14] An Z G, Zhang J J. Silicate-CoNi-carbon triple shell sandwich structured composite hollow microspheres with low density boosted microwave absorption and high mechanical strength[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(2): 702-713.
- [15] Yang M, Ma J, Niu Z, et al. Synthesis of spheres with complex structures using hollow latex cages as templates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(9): 1523-1528.
- [16] Liao D K, Wang R, Zheng Y N, et al. *In-situ* growth of small-size Fe₃O₄ nanoparticles on N-doped hollow carbon spheres for electrochemical high-efficiency determination of ofloxacin-contaminated water[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 191: 108927.
- [17] Liu Y C, Yang P P, Wang W X, et al. Fabrication and photoluminescence properties of hollow Gd₂O₃: Ln (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺) spheres *via* a sacrificial template method[J]. *CrystEngComm*, 2010, 12(11): 3717-3723.
- [18] Zhou G J, Lü M K, Xiu Z L, et al. Polymer micelle-assisted fabrication of hollow BaWO₄ nanospheres[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 276(1/2): 116-120.
- [19] Chen H Y, Lv P F, Tian P F, et al. Hollow sphere of heterojunction (NiCu)S/NC as advanced anode for sodium-ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 82: 248-258.
- [20] 张敬杰, 宋广智, 崔燕菲, 等. 一种空心玻璃微球软化学制备方法和所制空心玻璃微球及其应用: CN102583973B[P]. 2016-01-06.
Zhang J J, Song G Z, Cui Y F, et al. A soft chemical preparation method of hollow glass microspheres and the resulting hollow glass microspheres and their applications: CN102583973B[P]. 2016-01-06.
- [21] 潘顺龙, 张敬杰, 宋广智. 深潜用空心玻璃微珠和固体浮力材料的研制及其研究现状[J]. *热带海洋学报*, 2009, 28(4): 17-21.
Pan S L, Zhang J J, Song G Z. Research progress of hollow glass microsphere and solid buoyant material for deep-sea application[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2009, 28(4): 17-21.
- [22] 宋晓睿, 杨辉. 空心玻璃微球制备技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(3): 450-457.
Song X R, Yang H. Development on preparation technology of hollow glass microspheres[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(3): 450-457.
- [23] Ding C T, Wang Y, Wang Y, et al. Mn-doping ensuring cobalt silicate hollow spheres with boosted electrochemical property for hybrid supercapacitors[J]. *Battery Energy*, 2023, 2(6): 20230042.
- [24] Feye J, Matthias J, Fischer A, et al. SMART RHESINs: Superparamagnetic magnetite architecture made of phenolic resin hollow spheres coated with Eu(III) containing silica nanoparticles for future quantitative magnetic particle imaging applications[J]. *Small*, 2023, 19(38): 2301997.
- [25] Hu J, Wei F C, Hu X Y, et al. Synthesis of CuO-loaded ceria hollow spheres for catalytic CO oxidation[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(8): e202103476.
- [26] Huang S J, Zhang W, Chen Q, et al. N-doped carbon confined NiCo alloy hollow spheres as an efficient and durable oxygen electrocatalyst for zinc-air batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2023, 29(30): e202300321.
- [27] Huang W, Ma Z H, Zhong L, et al. Efficient self-assembly preparation of 3D carbon-supported Ti₃C₂T_x hollow spheres for high-performance potassium ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(6): 2304690.
- [28] Liu T, Zhang L Y, You W, et al. Core-shell nitrogen-doped carbon hollow spheres/Co₃O₄ nanosheets as advanced electrode for high-performance supercapacitor[J]. *Small*, 2018, 14(12): 1702407.
- [29] Luo J H, Zhang K, Cheng M L, et al. MoS₂ spheres decorated on hollow porous ZnO microspheres with strong wideband microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122625.
- [30] Li Z, Zhang J T, Guan B Y, et al. A sulfur host based on titanium monoxide@carbon hollow spheres for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13065.
- [31] An Z G, Zhang J J. Glass-NiP-CoFeP triplex-shell particles with hollow cores and tunable magnetic properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 989-996.
- [32] An Y Y, Zheng H L, Yu Z S, et al. Functioned hollow glass microsphere as a self-floating adsorbent: rapid and high-efficient removal of anionic dye[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120971.

- [33] Han M K, Yin X W, Kong L, et al. Graphene-wrapped ZnO hollow spheres with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(39): 16403-16409.
- [34] Wang Y W, Yu L, Lou X W. Formation of triple-shelled molybdenum-polydopamine hollow spheres and their conversion into MoO₂/carbon composite hollow spheres for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(47): 14668-14672.
- [35] Jia Q Q, Li M, An Z G, et al. Glass-cobalt Janus shell hollow microspheres: shell structure dependence of mechanical strength and electromagnetic property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 148748.
- [36] Liu R, Du G P, Liao B, et al. Simultaneous dual pyrolysis synthesis of heterostructured FeCo/C porous hollow microspheres for highly efficient microwave absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(3): 1547-1559.
- [37] Jia Q Q, An Z G, Li M, et al. Cu-Co hybrid crystals assembled on hollow microsphere: Temperature-dependent top-down synthesis and aggregation-induced conversion from microwave shielding to absorption[J]. *Small*, 2023, 19(4): 2205735.
- [38] Lin T C, Gupta N, Talalayev A. Thermoanalytical characterization of epoxy matrix-glass microballoon syntactic foams[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(6): 1520-1527.
- [39] Afolabi L O, Ariff Z M, Hashim S F S, et al. Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: A review[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(5): 10698-10718.
- [40] Zhang B B, Fan Z Q, Hu S Q, et al. Mechanical response of the fly ash cenospheres/polyurethane syntactic foams fabricated through infiltration process[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 206: 552-559.
- [41] Vignali A, Iannace S, Falcone G, et al. Lightweight poly(ϵ -caprolactone) composites with surface modified hollow glass microspheres for use in rotational molding: Thermal, rheological and mechanical properties[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 624.
- [42] Singh A K, Deptula A J, Anawal R, et al. Additive manufacturing of three-phase syntactic foams containing glass microballoons and air pores[J]. *JOM*, 2019, 71(4): 1520-1527.
- [43] Jayalakshmi C G, Inamdar A, Anand A, et al. Polymer matrix composites as broadband radar absorbing structures for stealth aircrafts[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(14): 47241.
- [44] Jayalakshmi C G, Anand A, Kandasubramanian B, et al. High temperature composite materials for electromagnetic applications through a cost effective manufacturing process; resin film infusion[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33: 2217-2222.
- [45] Anbuhezhiyan G, Muthuramalingam T, Mohan B. Effect of process parameters on mechanical properties of hollow glass microsphere reinforced magnesium alloy syntactic foams under vacuum die casting[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2018, 18(4): 1645-1650.
- [46] Wang P, He B H, An Z G, et al. Hollow glass microspheres embedded in porous network of chitosan aerogel used for thermal insulation and flame retardant materials[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 256(Pt 2): 128329.
- [47] Huang C, Huang Z X, Lyu X S, et al. Surface modification of hollow glass microsphere with different coupling agents for potential applications in phenolic syntactic foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(4).
- [48] Ma Y Z, Du Y, Zhao J, et al. Preparation and characterization of furan-matrix composites blended with modified hollow glass microsphere [J]. *Polymers*, 2020, 12(7): 1480.
- [49] Yuan J, An Z G, Zhang J J. Effects of hollow microsphere surface property on the mechanical performance of high strength syntactic foams [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199: 108309.
- [50] Afolabi O A, Kanny K, Mohan T P. Processing of hollow glass microspheres (HGM) filled epoxy syntactic foam composites with improved structural characteristics[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2021, 28(1): 116-127.
- [51] Liu X, Wang G H, Pei J H, et al. Fabrication and mechanical properties of a novel epoxy-hollow glass microsphere composite[J]. *Journal of Composite Materials*, 2018, 52(12): 1627-1632.

Advances in Structural Design and Performance Regulation of Hollow Microspheres

Cheng Guangyan^{1,2}, Wu Hongxiu^{1,2}, Li Man^{1,2}, Liu Ran³, An Zhenguo^{1*}, Zhang Jingjie^{1*}

1. State Key Laboratory of Aerospace Cryogenic Propellant Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074, China

Highlights

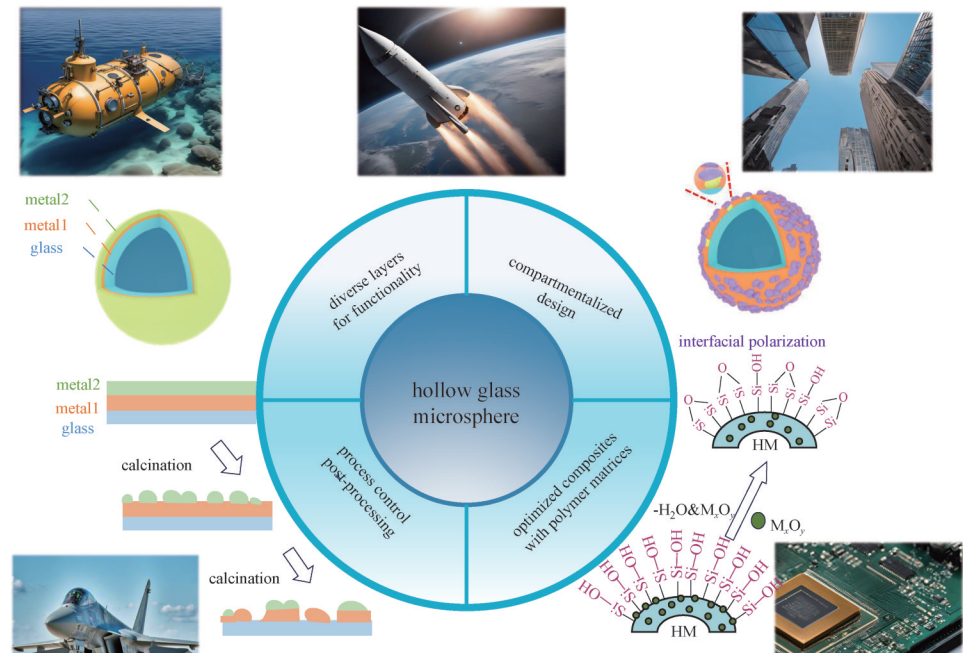
Multi-scale design and compartmentalized composites enable synergistic control of density, functionality, and stability in hollow microspheres.

Cost-effective soft chemistry produces hollow glass microspheres for composite lightweight, high-strength materials with functional layers.

Combined process control and post-processing precisely regulate hollow microsphere shells for functional diversity.

Optimized composites of hollow microspheres with polymer matrices enhance material performance and interface quality.

Graphic Abstract



Abstract: As an important part of lightweight functional powder materials, hollow microspheres have gained much attention in the fields of scientific research and technological development. Since the integrity and survival of the hollow structure during processing and application become the key factors for the use of materials, it is crucial to develop hollow microspheres combining low density, functionality and high stability. In this paper, the research on functional hollow microspheres have been reviewed, starting from the basic concepts, classifications, such as inorganic hollow microspheres, organic hollow microspheres, inorganic/polymer composite hollow microspheres. Besides, review of synthetic methods, such as hard/soft template, Ostwald ripening and spray drying, to better guide the structural design and modulation of hollow microspheres. As we know, the particle size, shell composition and microstructure of hollow microspheres play a decisive role in their density, structural strength and functionality, so that the theoretical and methodological studies on the related design and regulation have attracted a lot of attention. To achieve lightweight and high reinforcement of hollow microsphere materials, the recent advances in the multiscale design of the microstructures and the efficient molding of the hollow microspheres have been emphasized. In order to modify

and regulate the composition and structure of hollow microsphere shells, pre-synthesis and post-synthesis treatments have been introduced in a large amount of literature. In particular, post-synthetic treatments, like calcination, can cause a shift in material properties. After the hollow microspheres are prepared and molded, they are generally in a powder state and generally need to be compounded with a polymer matrix when used. Optimizing the bonding at the interface between microspheres and matrix can effectively improve the mechanical properties of composites. After reviewing the above process, the structural design and control of lightweight and high-strength hollow microspheres have begun to take shape. However, there is still limited research in this field. This review aims to deepen the understanding and discussion of the lightweight and high-strength properties of hollow microspheres, and prompt the emergence of more related studies.

Keywords: hollow microspheres; shell structure; lightweight; divisional design; structural stability; functionality regulation