

弱酸性溶液中快速制备 PS/SiO₂ 空心微球及其应用研究

张卫红*, 黄四平, 胡江山, 艾星彤

(咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:以聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂,通过乳液聚合法合成了单分散聚苯乙烯(PS)微球。以 PS 微球为种子,在弱酸性溶液及不同温度下水解正硅酸乙酯(TEOS),一步合成了具有 PS 和 SiO₂ 复合壳层的空心微球。研究了溶液 pH 及反应温度对微球空心度的影响,结果表明,能否得到空心微球受制于不同 pH 及温度下 TEOS 水解、缩聚速率以及所生成的纳米 SiO₂ 对 PS 微球的包覆程度,溶液 pH 为 3.0 左右时,室温下反应就可以得到空心微球;pH 升高至 4.0~5.0 时,反应温度达到 40℃ 以上才可以得到空心微球;pH 达到 6.0 时即使升温至 50℃ 以上也无法得到空心微球。通过实验证实了空心 SiO₂ 微球镀层不仅对玻璃具有增透效果,还可以使玻璃表面呈现出超亲水性。

关键词:弱酸性;PS/SiO₂ 空心微球;pH;温度;增透;超亲水性

中图分类号:O647.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0158-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.033

Rapid preparation of PS/SiO₂ hollow microspheres in weak acidic solution and corresponding application

ZHANG Wei-hong*, HUANG Si-ping, HU Jiang-shan, AI Xing-tong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract: Monodispersed polystyrene (PS) microspheres are synthesized by means of emulsion polymerization method with polyvinylpyrrolidone (PVP) as stabilizer. Taking PS microspheres as seeds, hollow PS/SiO₂ microspheres are synthesized in one step through hydrolyzing tetraethoxysilane (TEOS) in weak acidic solution at different temperatures. Specific focus is given on the influences of pH value and reaction temperature on the hollowness of microspheres. It is indicated whether hollow microspheres can be generated is controlled by hydrolysis and condensation rates of TEOS at different pH values, different temperatures as well as the coating degree of SiO₂ nanoparticles on the surface of PS microspheres. That is, hollow microspheres can be obtained at room temperature when the pH of solution is about 3.0. As the pH value increases to 4.0-5.0, hollow microspheres can be generated when reaction temperature is above 40℃. And when pH value reaches 6.0, hollow microspheres cannot be obtained even the temperature exceeds 50℃. It is verified by experiments that hollow microspheres coating exhibits anti-reflection effect to glass and makes the surface of glass show superhydrophilicity.

Key words: weak acidity; PS/SiO₂ hollow microspheres; pH; temperature; anti-reflection; superhydrophilicity

空心微球具有低密度、高负载量等优点,可用作热绝缘材料^[1]、吸波材料^[2]、电极材料^[3]、催化剂^[4]或药物载体^[5],是微纳米材料中一个重要分支。因具有热稳定性好、制备方法简单且应用领域广等优点,空心 SiO₂ 微球的制备和应用一直是材料科学领域的研究热点^[6-7]。

制备空心 SiO₂ 微球最常用的方法是模板法,首选的模板则是单分散聚苯乙烯(PS)微球,其制备方法是在水/醇介质中用氨水催化正硅酸乙酯(TEOS)

水解产生的 SiO₂ 对 PS 种子进行包覆形成核壳结构,然后采用煅烧或溶剂选择性溶解除去 PS 模板而得到空心 SiO₂ 微球^[8-9]。为有效实现 SiO₂ 对 PS 模板的包覆,一般均需对 PS 微球的表面进行适当改性,常用的改性剂有非离子表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[10]和某些硅烷偶联剂^[11-13]。吸附于 PS 微球表面的 PVP 分子的羰基会与新生成的纳米 SiO₂ 表面的硅羟基形成氢键^[14],而硅烷偶联剂则可以在 PS 表面接枝上与 SiO₂ 组成相近的硅烷氧基和

收稿日期:2021-03-11;修回日期:2021-05-04

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2016JM5024);中国博士后科学基金面上项目(2014M560747);陕西省教育厅重点研究基地项目(17JZ080)

作者简介:张卫红(1972-),男,博士,副教授,研究方向为微纳米材料合成及应用,通讯联系人,zwh10430@sina.com。

硅羟基,这些举措均有利于 SiO₂ 对 PS 微球表面的顺利包覆。

相较于模板法的多步操作以及需要煅烧或溶剂溶解等后处理来制备空心 SiO₂ 微球,Chen 等^[15-16] 研究发现,以 PVP 为乳化剂通过分散聚合或无皂乳液聚合所得到的 PS 微球为种子,在 50℃ 的水/醇介质以及一定浓度氨水存在下水解 TEOS,在形成 PS/SiO₂ 核壳微球的同时,作为模板的 PS 微球会被逐步溶解掉,可一步得到空心 SiO₂ 微球,提高了制备效率。

以上制备空心 SiO₂ 微球基本采用的都是碱催化的方法,酸催化制备空心 SiO₂ 微球的研究较少,而酸催化制备的空心 SiO₂ 微球由于表面羟基含量高,在玻璃、陶瓷等硅酸盐基体表面粘附力强等原因,是构筑光学玻璃表面增透膜的首选材料^[17-19],在光学元件的薄膜镀层、光伏等产业中具有广泛的应用前景。鉴于此,笔者首先通过乳液聚合法制备了 PVP 稳定的 PS 微球,然后以 PS 微球为种子,在弱酸性和较低反应温度条件下水解 TEOS,一步合成了具有空心结构的 PS/SiO₂ 微球,并通过浸渍提拉法将此空心微球乳液镀至普通载玻片表面,并通过透光率检测其增透效果。

1 实验

1.1 试剂

苯乙烯,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产,使用前经 5% 氢氧化钠溶液除去阻聚剂;PVP(分子质量范围为 1 000~1 300 000)、正硅酸乙酯和盐酸,均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司生产;引发剂 2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐(V-50),分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司生产。

1.2 实验过程

1.2.1 聚苯乙烯种子合成

将 5 g 的 PVP 溶于 490 mL 纯水中,再向溶液中加入 15 mL 苯乙烯单体,搅拌 10 min 后倒入配有冷凝管及磁子的三口烧瓶中,通氮除氧后置于 75℃ 油浴中磁力搅拌。称取 2.0 g 阳离子引发剂 V-50 并溶于 10 mL 纯水中,吸入注射器并注入烧瓶中引发反应,反应持续 12 h 以上即得聚苯乙烯(PS)种子乳液。

1.2.2 合成 PS/SiO₂ 空心微球

吸取 30 mL 的 PS 种子乳液,在 pH 计监控下用 0.1 mol/L 稀盐酸调节溶液 pH 为弱酸性,pH 取值范围 3.0~6.0 之间。将调好 pH 的胶乳加入单口烧

瓶中,置于设定好温度的水浴中磁力搅拌,温度范围 20~50℃,用注射器吸取 2 mL 正硅酸乙酯固定于加样枪上,逐滴加入反应体系,滴加时间为 30 min,滴加完成后继续恒温搅拌 12 h。

1.2.3 空心 SiO₂ 微球镀层的增透效果

将清洗干净的载玻片在 50 mL 空心二氧化硅乳液中浸渍提拉 1 次,浸入及提起速度控制为 1.0 mm/s,载玻片在溶液中的浸渍时间控制为 20 s,室温晾干后用马弗炉 400℃ 煅烧 1 h,对比煅烧前后载玻片在可见光区的透光率。

1.3 表征

微球的形貌采用日立公司生产的 H-7650 型透射电镜(TEM)进行分析,工作电压为 80 kV;微球组成采用美国 Thermo 公司生产的 Nicolet is10 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行测定,溴化钾压片法;利用美国 TA 公司生产的 Q50 型热重分析仪测试微球的热分解性能,温度区间 20~800℃,升温速率为 20℃/min;镀层的光透过率采用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-1800 型紫外-可见光分光光度计进行测试;煅烧前后镀层的表面润湿性变化采用德国 KRUSS 公司生产的 DSA25E 型接触角测量仪进行测定。

2 结果与分析

2.1 弱酸性溶液中空心 PS/SiO₂ 微球的制备

PS 种子、PS/SiO₂ 核壳微球以及空心微球的透射电镜照片如图 1 所示。由图 1 可知,PS 种子表面光滑,粒径为 150 nm 左右。以其为种子在 pH 为

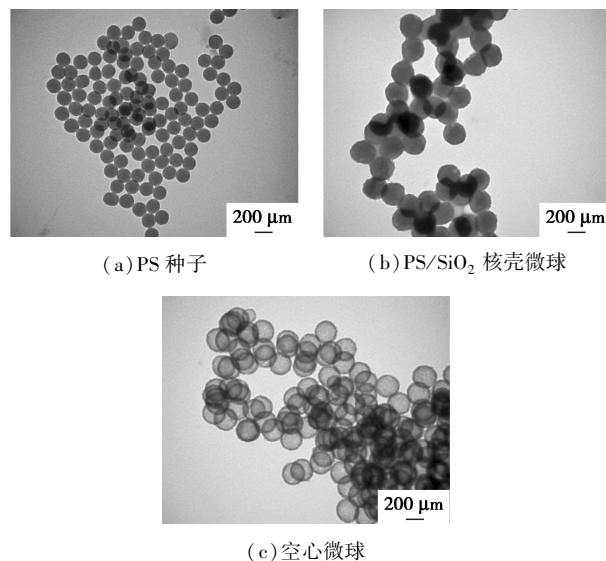
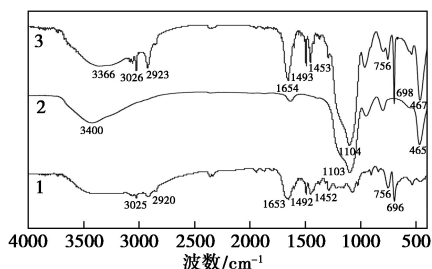


图 1 PS 种子、PS/SiO₂ 核壳微球及空心微球的 TEM 照片($\times 50\ 000$)

5.0 的弱酸环境和 50℃ 下水解 TEOS, 反应 5 h 得到的紧密包覆纳米 SiO₂ 壳层的 PS/SiO₂ 核壳微球的粒径为 200 nm 左右, 而继续反应至 12 h 后会得到内部空腔明显的空心微球。

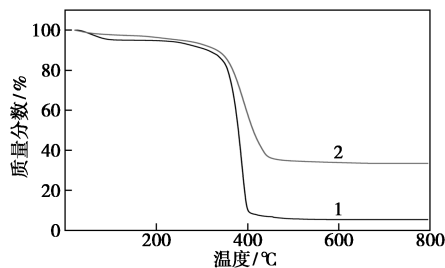
为确定空心微球壳层的具体组成, 将透射电镜下观察到已生成空心结构的微球乳液经反复离心漂洗后分别进行红外光谱以及热失重分析, 红外光谱检测结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 在波数为 1 654、1 493、1 453、756 cm⁻¹ 和 698 cm⁻¹ 处出现 PS 的特征吸收峰, 而 1 104 cm⁻¹ 和 467 cm⁻¹ 处则是 SiO₂ 的特征吸收峰, 表明构成空心微球的主要成分是 PS 和 SiO₂^[20]。



1—PS; 2—SiO₂; 3—PS/SiO₂ 空心微球

图 2 PS、SiO₂ 和 PS/SiO₂ 空心微球红外光谱图

PS 种子及空心微球的热失重分析图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 空心微球的热分解温度整体高于聚苯乙烯种子, 应该是处于壳层的耐热性较好的纳米 SiO₂ 延缓了处于核层的 PS 高分子链的热分解, 同时, 空心微球中可分解的 PS 成分与不能分解的 SiO₂ 成分质量比约为 6:4, 与核壳微球合成配方中的苯乙烯单体与正硅酸乙酯水解后生成的 SiO₂ 质量理论计算比基本吻合。因此, 在弱酸性环境下所生成的空心微球, 处于核层的 PS 分子链并非被溶解掉而是迁移至壳层并与处于壳层的纳米 SiO₂ 共同构成了 PS/SiO₂ 复合壳层。



1—PS 种子; 2—PS/SiO₂ 空心微球

图 3 PS 种子及 PS/SiO₂ 空心微球的热失重曲线

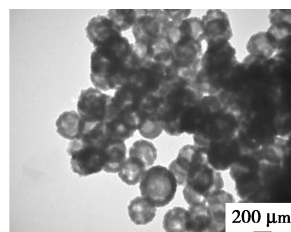
2.2 pH 及温度对微球空心度的影响

不同 pH 及反应温度下反应 12 h 所生成的微球

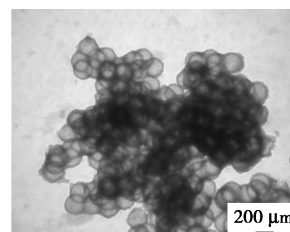
进行透射电镜观察, 考察 pH 及反应温度对微球空心度的影响, 具体实验条件及检测结果分别如表 1 及图 4 所示。

表 1 pH 及反应温度对微球空心度的影响

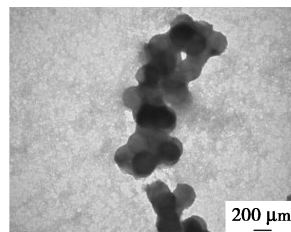
样品	pH	反应温度/℃	空心情况
a-1	3.0	20	空心
a-2	3.0	30	空心
a-3	3.0	40	实心
a-4	3.0	50	实心
b-1	4.0	20	实心
b-2	4.0	30	局部空心
b-3	4.0	40	空心
b-4	4.0	50	空心
c-1	5.0	20	实心
c-2	5.0	30	实心
c-3	5.0	40	局部空心
c-4	5.0	50	空心
d-1	6.0	20	实心
d-2	6.0	30	实心
d-3	6.0	40	实心
d-4	6.0	50	实心



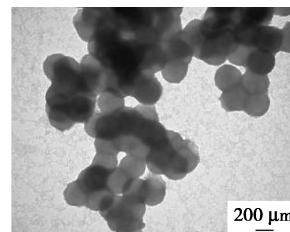
(a) a-1



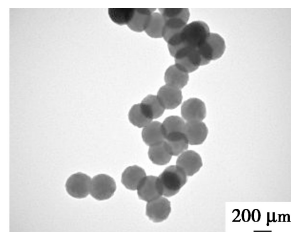
(b) a-2



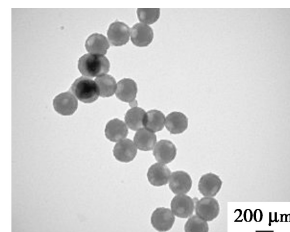
(c) a-3



(d) a-4



(e) b-1



(f) b-2

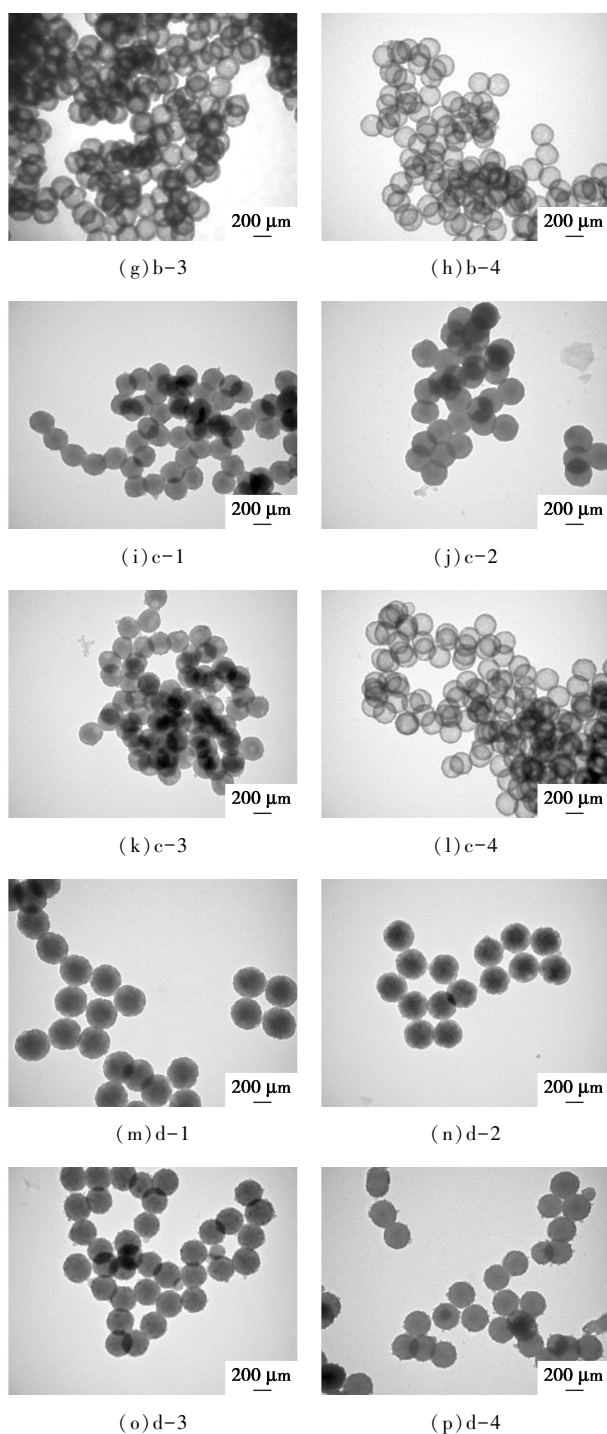


图 4 不同 pH 及温度下所得微球的 TEM 照片($\times 50\,000$)

由图 4 中可以看出,在较低 pH 下(如 pH=3.0),即使在室温下反应 12 h 也能得到空心结构;随着 pH 升高(如 pH 为 4.0 或 5.0),只有在加热状态下才可以形成空心结构;pH 达到 6.0 以后,即使加热至 50℃,也很难形成明显的空心结构,原因在于不同的 pH 及温度对 TEOS 水解及缩聚速率的影响。反应体系含水量 R ($H_2O/TEOS$ 摩尔比)较高,pH 为

3.0 时,TEOS 水解反应速率远高于缩聚的速率,反应过程受缩聚速率控制。由图 4(a)、图 4(b)中可以看出,在较低温度下($\leq 30^\circ C$),TEOS 的水解产物硅醇缩聚所生成的 SiO₂ 纳米颗粒有充分的时间对 PS 进行完全包覆,壳层纳米 SiO₂ 颗粒间的微小空隙对处于核层的聚苯乙烯分子链和核壳微球外溶液中的水分子产生强烈的毛细管作用力^[21]或类似柯肯达尔效应(Kirkendall effect)^[22],促使处于核层的 PS 分子链向壳层定向迁移,最终可得到 PS/SiO₂ 空心微球;同样是 pH 为 3.0,随着温度上升至 40℃ 以上,TEOS 水解后所生成的硅醇缩聚速度随之快速上升,从图 4(c)、图 4(d)中可知,核壳微球附近有大量游离的纳米 SiO₂,应该是快速生成的纳米 SiO₂ 有相当一部分来不及包覆于 PS 种子表面而独立成核游离于溶液体系中,导致核壳微球表面的纳米 SiO₂ 壳层过薄,毛细孔较少而对处于核层的 PS 分子形不成足够的吸引力,故而最终得到实心微球。随着 pH 上升至 4.0 和 5.0,体系中 H⁺ 浓度降低,在较低反应温度($\leq 30^\circ C$)TEOS 水解及中间产物硅醇的缩聚速度均下降,形成完整壳层较慢,有的甚至在短时间内无法对 PS 核形成完整的包覆,故对处于核层的 PS 分子链缺乏足够的毛细管力而得不到空心微球。适当提高温度后($\geq 40^\circ C$),TEOS 的水解和缩合速率均获得提高,两者协同作用促使在 PS 表面快速形成纳米 SiO₂ 壳层,最终可得到空心微球。而对于 pH=6.0 的情况,在所有实验温度下得到的仅是表面粗糙度较大的实心核壳微球,应该是体系 H⁺ 浓度过低,TEOS 水解缓慢,而缩聚速度较快,导致包覆在 PS 表面的是粒径较大的 SiO₂ 颗粒,颗粒间堆积比较松散,毛细效应大大减弱,因而难以得到空心微球。

2.3 弱酸环境下制备空心 PS/SiO₂ 微球的机理模型

综合以上实验结果,提出弱酸环境下制备 PS/SiO₂ 空心微球的机理模型如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在适当的 pH 及匹配的温度下正硅酸乙酯快速水解,生成的纳米 SiO₂ 表面富含羟基,易与吸附于 PS 种子表面的 PVP 分子的羰基形成氢键,进而紧密地包覆于 PS 表面形成核壳结构,壳层纳米 SiO₂ 颗粒间的微小空隙对处于核层的聚苯乙烯分子链产生强烈的毛细管作用力,诱导聚苯乙烯分子链朝壳层方向迁移,最终形成具有复合壳层的空心微球。如果 pH 与温度不匹配,无法保证所生成的纳米颗粒对 PS 微球的有效包裹或包裹厚度不够,

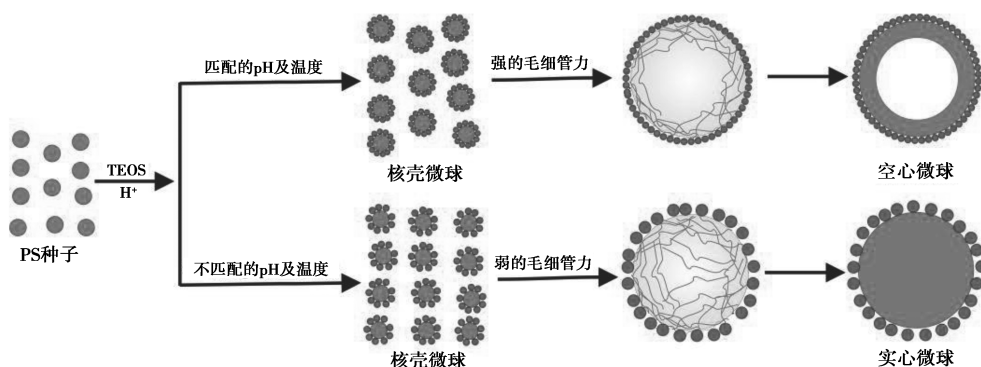


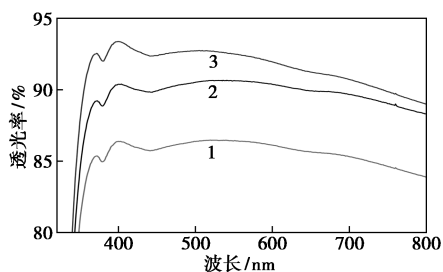
图 5 弱酸性条件下制备空心 PS/SiO₂ 微球示意图

或者所生成的纳米 SiO₂ 颗粒粒径过大,进而导致 SiO₂ 颗粒在 PS 微球表面堆积过于松散,这些问题均会导致壳层纳米 SiO₂ 对处于核层的 PS 分子毛细管力不足而得到实心核壳微球。

2.4 空心微球镀层对玻璃的增透和超亲水化作用

太阳能电池表面光伏玻璃或特殊光学玻璃器件表面常需镀制一层折射率介于空气(折射率约 1.0)和玻璃基底(折射率 1.5 左右)的增透膜,一般与玻璃基底折射率匹配的增透膜需要具有极低的折射率 (<1.20),而自然界并不存在折射率低于 1.20 的天然固体材料,工业上常用多孔或中空的 MgF₂、SiO₂ 等具有一定孔隙结构且本身折射率较低的纳米涂层材料来实现玻璃增透的效果^[23],其中酸催化的纳米 SiO₂ 最为常用^[24]。

为验证所合成的空心 SiO₂ 微球是否对光学玻璃具有较好的增透效果,将所合成的空心 SiO₂ 微球通过浸渍提拉的方法镀至载玻片表面,并经煅烧在载玻片表面形成空心 SiO₂ 涂层,对比煅烧前后载玻片在可见光区的透过率,结果如图 6 所示。



1—煅烧前;2—空白参比;3—煅烧后

图 6 涂覆有空心微球涂层的载玻片煅烧前后透光率对比图

由图 6 可知,煅烧前由于微球壳层中仍存在聚苯乙烯成分,镀膜后的载玻片透光率最高可达到 86%左右,经煅烧除去聚苯乙烯后得到纯的空心 SiO₂ 涂层,载玻片的透光率提高到了 92%左右,比

未镀膜的空白参比载玻片最高透光率(约 90%)高出 2%左右,证明空心 SiO₂ 涂层确实对玻璃具有一定的增透效果。

载玻片上空心 SiO₂ 涂层的正面及横断面扫描电镜图如图 7 所示。由图 7 可知,经过煅烧, SiO₂ 微球在载玻片上呈现较为紧密的排布,涂层厚度约为 300 nm。

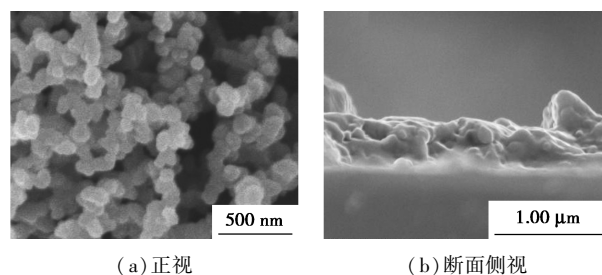


图 7 载玻片上空心 SiO₂ 涂层的正视及断面侧视扫描电镜图

在研究空心 SiO₂ 微球镀层对玻璃的减反射效果的同时,亦对玻璃表面涂覆空心 SiO₂ 微球前后的润湿性变化进行了对比测试,结果如图 8 所示。由图 8 可知,空白玻璃板表面水滴静态接触角大约为 35°;而水滴在涂覆空心 SiO₂ 微球并煅烧后的玻璃板表面迅速铺展,最终接触角几乎为 0°,呈现出明显的超亲水性。原因在于空心 SiO₂ 微球表面不仅

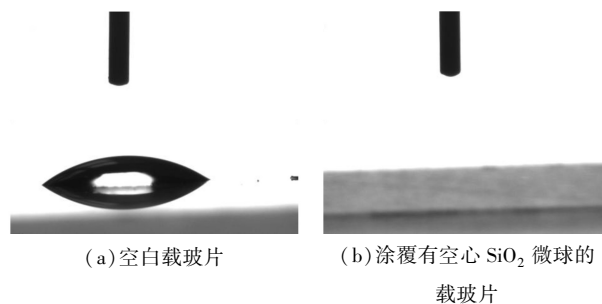


图 8 空白载玻片及涂覆有空心 SiO₂ 微球的载玻片表面水静态接触角测试结果

含有丰富的羟基,还可以在玻璃表面构造出微纳米级别的微观粗糙度,从而使玻璃表面达到超润湿状态,经过2个月的持续检测发现,镀有空心 SiO₂ 涂层的载玻片表面依然保持较好的超亲水性,因而,此类微球如果能应用于光伏玻璃表面,不仅可以有效提高光伏玻璃的透光率,还可以使其表面具有超亲水性,进而赋予光伏玻璃一定的自清洁能力。

3 结论

以 PVP 稳定的 PS 微球为种子,在弱酸性环境下通过匹配溶液 pH 及温度的方式调控 TEOS 的水解及缩聚速度,制备出 PS/SiO₂ 核壳微球。处于壳层的紧密堆积的纳米 SiO₂ 颗粒可借助毛细孔作用力或类似 Kirkendall 效应促使 PS 分子链向壳层迁移,从而得到具有空心结构的 PS/SiO₂ 微球。此类方法所制备的酸性条件下的空心 SiO₂ 微球对玻璃表面具有明显的增透作用,同时可以赋予玻璃表面较佳的超亲水性和一定的自清洁能力。

参考文献

- [1] Long J, Jiang C, Zhu J, *et al.* Controlled TiO₂ coating on hollow glass microspheres and their reflective thermal insulation properties [J]. *Particuology*, 2020, 49: 33–39.
- [2] Yang N, Luo Z, Chen S, *et al.* Fe₃O₄ nanoparticle/N-Doped carbon hierarchically hollow microspheres for broadband and high-performance microwave absorption at an ultralow filler loading [J]. *ACS Applied Materias & Interfaces*, 2020, 12: 18952–18963.
- [3] Xiao T, Zhang W, Xu T, *et al.* Hollow SiO₂ microspheres coated with nitrogen doped carbon layer as an anode for high performance lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 306: 106–112.
- [4] Wang J, Wang G, Jiang J, *et al.* Insight into charge carrier separation and solar-light utilization: rGO decorated 3D ZnO hollow microspheres for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564: 322–332.
- [5] Cheng L, Liu Y, Zou B, *et al.* Template-etching route to construct uniform rattle-type Fe₃O₄@SiO₂ hollow microspheres as drug carrier [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 75: 829–835.
- [6] Zhang K, Wang M, Wu M, *et al.* One-step production of amine-functionalized hollow mesoporous silica microspheres via phase separation-induced cavity in miniemulsion system for opaque and matting coating [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 723–731.
- [7] Du G, Song Y, Li N, *et al.* Cage-like hierarchically mesoporous hollow silica microspheres templated by mesomorphous polyelectrolyte-surfactant complexes for noble metal nanoparticles immobilization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 575: 129–139.
- [8] Caruso F, Caruso R A, Mohwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating [J]. *Science*, 1998, 282: 1111–1114.
- [9] Yang M, Wang G, Yang Z. Synthesis of hollow spheres with mesoporous silica nanoparticles shell [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111: 5–8.
- [10] Graf C, Vossen D L J, Imhof A, *et al.* A general method to coat colloidal particles with silica [J]. *Langmuir*, 2003, 19: 6693–6700.
- [11] Ding X, Yu K, Jiang Y, *et al.* A novel approach to the synthesis of hollow silica nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 3618–3621.
- [12] 邓伟, 陈国, 贾连昆, 等. 制备方法对模板法制备 SiO₂ 中空微球形貌的影响 [J]. *化学学报*, 2010, 68(19): 2000–2006.
- [13] 陈国, 邓伟, 王满意, 等. 种子表面改性法制备核壳结构 PS/SiO₂ 复合微球 [J]. *高分子学报*, 2010, (6): 753–758.
- [14] Zhang T, Zhang Q, Ge J, *et al.* A self-templated route to hollow silica microspheres [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 3168–3621.
- [15] Chen M, Wu L, Zhou S, *et al.* A method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 801–806.
- [16] 邓宇巍, 陈敏, 周树学, 等. 一种制备单分散 SiO₂ 空心微球的新方法 [J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(10): 1795–1799.
- [17] Ai L, Zhang J, Li X, *et al.* Universal low-temperature process for preparation of multifunctional high-performance antireflective mesoporous silica coatings on transparent polymeric substrates [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 4993–4999.
- [18] Zhang X, Lu Q, Cheng Y, *et al.* Moth-eye-like antireflection coatings based on close-packed solid/hollow silica nanospheres [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 90: 330–338.
- [19] Zhang X, Lan P, Lu Y, *et al.* Multifunctional antireflection coatings based on novel hollow silica-silica nanocomposites [J]. *ACS Applied Materias & Interfaces*, 2014, 6: 1415–1423.
- [20] Zhang W, Fan X, Tian W, *et al.* Polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres fabricated by Pickering emulsion polymerization: Preparation, mechanisms and thermal properties [J]. *Express Polymer Letters*, 2012, 6(7): 532–542.
- [21] Leng W, Chen M, Zhou S, *et al.* Capillary force induced formation of monodisperse polystyrene/silica organic-inorganic hybrid hollow spheres [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 14271–14275.
- [22] Wu G, Guo S, Yin Y, *et al.* Hollow microspheres of SiO₂/PMMA nanocomposites: Preparation and their application in light diffusing films [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2018, 28: 2701–2713.
- [23] Bao L, Ji Z, Wang H, *et al.* Hollow rodlike MgF₂ with an ultralow refractive index for the preparation of multifunctional antireflective coatings [J]. *Langmuir*, 2017, 33: 6240–6247.
- [24] Guillemot F, Brunet-Bruneau A, Bourgeat-Lami E, *et al.* Latex-templated silica films: Tailoring porosity to get a stable low-refractive index [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 2822–2828. ■