Fabrication of Opal/Inverse Opal Structure by Vertical Deposition and Centrifugal Sedimentation

Jiwei Han, Junjie Qin, Xue Li, Bohua Dong, Lixin Cao, Wei Wang

Department of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong Email: hanjiwei187@163.com

Received: May 7th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

Polystyrene (PS) microsphere with controlled particle size ranging from 485 nm to 660 nm was synthesized by emulsifier-free emulsion polymerization. The synthesized PS microspheres have uniform size with narrow size distribution and are negatively surface charged. High monodispersity of microspheres allows them self-assemble to form 2D or 3D ordered opal structure. We analyzed the opal and inverse opal structural photonic crystals obtained by vertical deposition and centrifugal sedimentation. The photonic crystals in opal structure and inverse opal structure obtained by the vertical deposition method are hexagonal packed lattice. Although the photonic crystals obtained by this way are film-like materials in relatively small quantity and the preparation is time consuming, the formed materials have high degree of order in structure with fewer defects and thus it is suitable for applications requiring high ordered structural requirements. The photonic crystals of opal structure and inverse opal structure obtained by centrifugal sedimentation have a variety of arrangement structures. They are poorly ordered and contain more defects. However, a large area of photonic crystal material can be obtained by this method and the preparation cycle is short, and thus this method is suitable for the fabrication of load materials in bulk amount but with less demanding on the structure.

Keywords

Vertical Deposition, Centrifugal Sedimentation, Opal Structure, Inverse Opal Structure

垂直沉积和离心沉降的蛋白石结构与反蛋白石 结构的制备研究

韩吉薇,秦俊杰,李 雪,董博华,曹立新,王 玮

中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东 青岛

Email: hanjiwei187@163.com

收稿日期: 2017年5月7日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

摘要

采用无皂乳液聚合的方法合成了粒径可控且范围在485 nm-660 nm内的聚苯乙烯(PS)微球乳液,得到的 PS微球粒径均一且带有负电荷,满足组装成二维和三维光子晶体的条件。采用垂直沉积和离心沉降两种 方法制备蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体,并对其形貌进行分析。垂直沉积法得到的蛋白石结构和 反蛋白石结构光子晶体结构紧密为六方堆积结构,排列有序,缺陷较少。但获得的光子晶体质量有限且 制备周期较长,并限于二维类薄膜结构,适合对结构要求比较高的低维材料应用。离心沉积法得到的蛋 白石结构和反蛋白石结构光子晶体存在多种排列结构,有序性差含有较多缺陷。但这种方法得到的光子 晶体材料量大且制备周期短,具有三维材料结构,适合对结构有序度要求不高的光子晶体大批量负载材 料等应用。

关键词

垂直沉积,离心沉降,蛋白石结构,反蛋白石结构

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC Open Access

1. 前言

1987年, E. Yablonovitch 和 John 两位科学家在各自研究材料中光的传播行为时,借鉴了半导体晶体 以及半导体的电子带隙等概念,各自独立的提出了"光子晶体"这一概念[1]。光子晶体是指由两种或者两 种以上具有不同介电常数(折射率)的介质材料在空间按照一定的周期性顺序排列所形成的有序结构材料 [2] [3]。光子晶体结构可以分为蛋白石结构和反蛋白石结构两种类型,蛋白石结构光子晶体是由粒子直接 组装得到的结构。以蛋白石结构光子晶体作为模板,将新的应用材料填充在蛋白石结构光子晶体模板的 空隙中并稳定固化,去除蛋白石结构材料后得到的结构依然是光子晶体结构,被称为反蛋白石结构[4] [5]。 光子晶体材料具有十分广泛的应用前景,在太阳能电池[6]、三维有序大孔材料[7] [8]、涂层[9] [10]和传 感器[11] [12]等方面有着潜在的应用。

目前,光子晶体结构主要通过垂直沉积方法来制备。但是对于光子晶体的研究仅限于实验室研究, 其制作水平远不能满足应用的要求还并没有实现产业化。这是由于通过垂直沉积方法制备的光子晶体结 构是沉积在基底材料上的薄膜材料,一次得到的面积和质量有限[13]。并且垂直沉积的制备周期较为缓慢, 最少也需要一天的时间。而采用离心沉降的方法,通过施加外力可以加快粒子的组装过程,可以得到大 面积的光子晶体结构。近年来,对垂直沉积法的研究已经非常充分,但对离心沉降法的研究还不够成熟, 需要进一步充分研究讨论。

本文通过用无皂乳液聚合法制备得的聚苯乙烯微球,采用垂直沉积[14]和离心沉降[15]两种方法制备 蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体,分析蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体的形貌,讨论了两种方 法的利弊。

2. 实验

2.1. 主要试剂与仪器

苯乙烯(St,化学纯)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA,99%)、氯化钠(NaCl,分析纯)、过硫酸钾(KPS,分析纯)、正硅酸四乙酯(TEOS,分析纯)、无水乙醇(C₂H₅OH,分析纯)、盐酸(HCl,37%,分析纯)、去 离子水(H₂O,自制)等。美国 Brookhaven 公司 90Plus Zeta 电位及粒度分析仪;日本 Hitachi 公司 S-4800 场发射扫描电子显微镜;日本电子株式会社 JEM-1200 透射电子显微镜。

2.2. 实验

2.2.1. 聚苯乙烯微球乳液的制备

采用无皂乳液聚合方法制备聚苯乙烯 PS 微球乳液[16] [17],以 St 为单体,HEMA 为共聚单体,KPS 为引发剂,以均相成核机理聚合,反应式如下:



聚苯乙烯乳液制备操作如下,三口烧瓶依次连接温度计、电动搅拌桨、冷凝管,在三口烧瓶内装入90 ml 的去离子水,在机械搅拌的同时将恒温水浴锅温度升至70℃。真空泵10 min 抽真空将空气排净,再向体系内充入氩气 Ar 30 min。以1#样品为例(表 1),取 0.1 g 共聚单体 HEMA、0.05 g 引发剂 KPS 和 0.05 g 电解质 NaCl 分别溶于4 ml、3 ml 和 3 ml 去离子水中。完全排净三口烧瓶中的空气后,依次用注射器 注入 10 g 单体 St、4 ml HEMA 和 3 ml KPS 溶液,待溶液反应体系由澄清透明变为浑浊后加入 3 ml NaCl 溶液。所有药品加入后,体系在恒温 70℃和充入 Ar 的条件下充分反应 24 h。反应结束将体系自然冷却 至室温,得到 PS 微球乳液,过滤离心备用。

2.2.2. 蛋白石结构光子晶体的制备

采用垂直沉积和离心沉降组装法制备蛋白石结构光子晶体。首先将无皂乳液聚合方法得到的 PS 微球 乳液用去离子水配制成质量分数为 0.2 wt%的溶液。垂直沉积方法:在 25 ml 小烧杯中加入 20 ml 质量分 数 0.2 wt%的 PS 微球溶液,垂直插入亲水处理过的载玻片基底并将其固定住,将烧杯放置在 60℃的真空 干燥箱内,最大程度的保持体系处在一种无扰动的状态。PS 微球在玻璃基底上逐步沉积,待溶剂挥发完 毕,就获得了具有鲜艳颜色的 PS 蛋白石结构光子晶体。离心沉降方法:在体积为 50 ml 的离心管内倒入 40 ml 质量分数为 0.2 wt%的 PS 微球溶液,将离心管置于离心机内,通过离心力使 PS 胶体微球迅速沉降 得到致密结构。PS 微球乳液在 3000 rpm/min 的转速下连续离心 2 h,离心结束后将上层清液倒掉,将沉 淀物置于 60℃的真空烘干箱内 24 h 烘干其水分,同样得到具有明亮颜色的 PS 蛋白石结构光子晶体。

在本实验过程中使用的所有载玻片都在洗液(浓H₂SO₄(98%)与H₂O₂溶液(30%)按照体积比7:3 混合的洗液)中浸泡24h进行了亲水和清洁处理。浸泡之后依次用超纯水、无水乙醇、超纯水、无水乙醇超声振荡清洗20min,最后置于无水乙醇中保存备用。载玻片在使用时,先用去离子水冲净然后用氮气吹干[18]。

2.2.3. 反蛋白石结构光子晶体的制备

以 PS 蛋白石结构光子晶体为模板,通过三步法制得 SiO₂ 反蛋白石结构光子晶体。首先将胶体微球 有序自组装形成具有蛋白石结构光子晶体的模板,其次在模板的间隙充填待合成物质的前驱体,并使其 固化,最后高温煅烧去除模板物质 PS。

51. 尤皂乳液聚合个同样品的约品配万量				
样品序号	St/g	HEMA/g	KPS/g	NaCl/g
1#	10	0.1	0.05	0.05
2#	16	0.5	0.05	0.1
3#	16	0.1	0.1	0.1
4#	16	0.1	0.05	0.1
5#	16	0.1	0.05	0.05

 Table 1. Formulation for different samples of emulsion-free polymerization

 表 1. 无皂乳液聚合不同样品的药品配方量

前驱物溶液的配制:室温下将 3 ml 正硅酸四乙酯(TEOS)加入到 4 ml 的无水乙醇溶液中配成 A 液, 超声 10 min 混合均匀;将 1 ml 的浓盐酸加入到 60 ml 的去离子水中配成 B 液,超声 10 min 混合均匀, 往 B 液中逐滴缓慢滴加 A 液得到混合溶液,将混合溶液放在 60℃的水浴中磁力搅拌 3 h 得到 SiO₂ 前驱物 溶液。

将得到的前驱物溶液浸透于垂直沉积和离心沉降方法获得的 PS 蛋白石结构光子晶体模板中,最后将充分填充后的复合结构以 3℃/min 的升温速率由常温升高至 500℃,保温 3 h。在空气氛围中高温煅烧除去 PS,冷却至室温就得到了 SiO₂的反蛋白石结构光子晶体。

3. 结果讨论

3.1. PS 微球的粒径与形貌

通过无皂乳液聚合的方法,制备了一系列粒径范围在 485 nm~660 nm 内的 PS 微球乳液。无皂乳液 聚合方法的优点之一是加入的乳化剂计量少甚至没有而使得获得的粒子表面光滑洁净、后处理简单,并 且通过无皂乳液聚合的方法能够得到表面修饰官能团而带有电荷的粒子[19]。对于粒子能够自组装成蛋白 石结构光子晶体的基本条件是粒径均一且表面带有电荷,本文利用无皂乳液聚合法探索合成满足条件的 PS 微球。

表 2 是通过无皂乳液聚合得到的 PS 微球的粒径和 Zeta 电位数据,其中粒径、PDI 和 Zeta 电位数据 是通过 90Plus Zeta 电位及粒度分析仪直接测得。图 1 是 PS 微球的 SEM 图。由表 2 和图 1 可以看到,采 用无皂乳液聚合方法获得的亚微米级的 PS 微球粒径均匀,通过控制实验条件可以得到单分散指数 PDI 均小于 0.08 的 PS 微球,其中 2#和 5#的 PDI 比较小,分别为 0.052 和 0.041,说明其粒径非常的均匀。 由图 1 可以看到合成的 PS 微球表面十分洁净光滑,不含有杂质并且球形度良好。表 2 的 Zeta 电位数据 显示,PS 微球表面带有负电荷,Zeta 电位在-30 mV 左右。PS 微球带负电荷的原因一方面是因为加入反 应体系的共聚单体 HEMA 表面带有羟基-OH,-OH 在过硫酸盐存在的条件下非常容易被氧化成羧基 -COOH,所以 PS 微球的表面电荷密度增加且带有负电;另外一方面是由于反应体系中的引发剂 KPS 分 解产生残基-SO42-,部分-SO42-接在聚合物的末端,同样使得 PS 微球表面带有负电。乳液体系通过 PS 微球间的静电斥力作用可以保持稳定。根据数据分析无皂乳液聚合得到的 PS 微球粒径和 PDI,选择粒径 519 nm 的粒径最均匀的 PS 微球进行蛋白石结构光子晶体的组装。

3.2. 蛋白石结构光子晶体的结构与表征

PS 微球表面带有密度均一的相同电荷,提纯除去溶液中的反离子后,微球表面的双电层增厚,粒子间会相互产生静电斥力。在粒径、电荷量相同时,相互间的静电斥力相同,当达到静电平衡时就会生长成为有序的、具有周期性结构的光子晶体。本文才用垂直沉积和离心沉降两种组装方法制备 PS 蛋白石结构光子晶体并进行比较,分析两种制备方法的利弊。

样品序号	粒径(nm)	PDI	Zeta Potential (mV)
1#	485	0.066	-32.10
2#	519	0.052	-29.69
3#	589	0.070	-29.75
4#	627	0.065	-39.36
5#	660	0.041	-29 37

Table 2. Diameter and Zeta Potential of PS spheres synthesized by emulsifier-free polymerization **表 2.** 无皂乳液聚合得到的 PS 微球的粒径和 Zeta 电位



Figure 1. SEM images of PS spheres synthesized by emulsifier-free polymerization 图 1. 无皂乳液聚合得到的 PS 微球的 SEM 图

图 2 是通过两种方法得到的 PS 蛋白石结构光子晶体的光学照片, a、b 分别为垂直沉积法、离心沉 降法得到的蛋白石结构光子晶体。由图 2 看出,通过垂直沉积和离心沉降两种方法都能得到物质具有鲜 艳明亮的色彩,从不同的角度可以得到不同的颜色,说明通过两种方法实验 PS 微球形成有序的排列,具 有光子晶体的结构。因为光子晶体具有光子带隙的特点,即当光的频率正好落在光子带隙中时,则光不 能在光子晶体中得以传播,而频率没有落到光子带隙中的光,则可以在光子晶体中几乎无任何损失的传 播。被禁止传播的光最终会被光子晶体反射,从而在光子晶体材料的表面发生相干衍射,因此产生明亮 鲜艳的颜色。实验结果表明通过两种方法得到的结构中 PS 形成有序的排列,具有光子晶体的结构。

图 3 是垂直沉积得到的 PS 蛋白石结构光子晶体的 SEM 图。从图 3 中可以看出 PS 微球间形成六方 紧密堆积,是十分有序的周期性结构,但是也存在部分缺陷,从图 3(b)可以看到主要是点缺陷和线缺陷。 点缺陷的存在主要是由于在 PS 微球沉积组装的过程中存在着一些粒径较大或较小的 PS 粒子,所以导致 得到的蛋白石结构存在点缺陷,可以通过合成粒径更加均一的 PS 微球乳液来减少点缺陷的产生。在图 3(b)的部分排列区域中行与行之间的裂缝较大出现线缺陷,这主要是由于 PS 微球在组装温度下排列的过 程中,PS 微球发生粒子收缩偏离原本的位置而不能均匀铺满整个区域所导致的。

图 4 是离心沉降得到的 PS 蛋白石光子晶体结构的 SEM 图。从图 4 中可以看出在离心沉降法得到的 蛋白石结构中 PS 微球之间存在多种排列方式,有四方堆积、六方堆积和杂乱堆积,有序性差且缺陷较多。 这主要是因为离心沉降是通过施加离心力使 PS 微球短时间内沉降得到致密结构,在如此短的时间内,大 多数 PS 微球很难达到位能最小处,所以含有多种排列,有序性差。虽然离心沉降方法得到的蛋白石结构 有序性较差,但是可以看出 PS 微球也发生了有序的排列。而垂直沉积的过程比较缓慢,在溶剂挥发进行 组装的过程中使得微球能够及时迁移到由于挥发溶剂产生的空位上,微球能够很好的在汽-液界面形成 有序结构。为了获得单一排列的有序结构,离心沉降中离心条件与排列结构之间的关系值得进一步的实 验探索。



 Figure 2. Pictures of opal structural photonic crystals obtained by vertical deposition and centrifugal sedimentation

 图 2. 垂直沉积和离心沉降方法得到的蛋白石结构光子晶体光



Figure 3. SEM images of opal structural photonic crystals obtained by vertical deposition

图 3. 垂直沉积得到的蛋白石结构光子晶体 SEM 图



Figure 4. SEM images of opal structural photonic crystals obtained by centrifugal sedimentation

图 4. 离心沉降得到的蛋白石结构光子晶体 SEM 图

3.3. 反蛋白石结构光子晶体的结构与表征

在前驱物填充蛋白石结构模板前,为增加 PS 球体颗粒之间的相互作用,需要对蛋白石结构模板以略 高于 PS 微球 Tg 的温度进行烧结,起到提高蛋白石结构光子晶体力学稳定性的作用[20],这样可以防止 在填充前驱物溶液时将蛋白石结构模板冲散。所以将沉积在玻璃基底上的蛋白石结构薄膜在用 100℃的 烘箱中热处理 10 min。

图 5 是以垂直沉积得到的 PS 蛋白石结构光子晶体为模板获得的 SiO₂ 反蛋白石结构光子晶体的 SEM 图。由图 5 可以看出获得的反蛋白石结构是对蛋白石结构模板的逆复制,得到的反蛋白石结构光子晶体



Figure 5. SEM images of inverse opal structural photonic crystals obtained by vertical deposition template

图 5. 垂直沉积法制模板得到的反蛋白石结构光子晶体 SEM 图



Figure 6. SEM images of inverse opal structural photonic crystals obtained by centrifugal sedimentation template 图 6. 离心沉降法制模板得到的反蛋白石结构光子晶体 SEM 图

同样是六方紧密堆积、有序排列的周期性结构。在图 5(a)中,清晰的看到六方堆积的大孔结构,大孔之间均匀的分布有小孔。其中孔洞处为高温去除掉的 PS 原本所在位置,孔壁处为前驱物反应生成的 SiO₂。小孔的形成是由于当前驱体溶液充分进入蛋白石结构的空隙时,因为整个蛋白石结构的空隙面积不变(沉积在载玻片上),高温煅烧前驱体溶液固化为氧化物的过程中释放气体而使得体积量减小,因此煅烧去除 PS 后发生体积收缩导致小孔结构的出现。

图 6 是以离心沉降制得的 PS 蛋白石结构光子晶体为模板获得的 SiO₂ 反蛋白石结构光子晶体的 SEM 图。由图 6 看出获得的反蛋白石结构同样是对蛋白石结构的逆复制,由图 6(b)看到反蛋白石结构存在多种排列结构,有序性差。在反蛋白石结构光子晶体的多种排列结构中主要是四方堆积,这也与蛋白石结构模板中四方结构占主导所对应。由图 6(a)看出反蛋白石结构中有大孔、小孔相间分布,其中大孔为蛋白石结构模板中 PS 微球原本所在的位置,孔壁为高温下前驱物反应生成 SiO₂。相邻的大孔之间通过小孔相贯通,此处的小孔与上文中的形成原因不同。小孔的形成的原因是由于在蛋白石结构中 PS 微球间紧 密堆积相互接触,高温煅烧时,PS 在低于 500℃的时候已经能挥发完全,前驱液在 500℃高温加热过程中才会反应形成稳定的 SiO₂,所以在原先的 PS 微球间接触处并未填充前驱物溶液,没有形成 SiO₂孔壁从而形成小孔。

4. 结论

通过无皂乳液聚合法合成了粒径范围在 485 nm~660 nm 内的 PS 微球乳液,获得的 PS 微球粒径均一、 表面光滑洁净、球形度好和带有负电荷。通过垂直沉积和离心沉降两种方法制备蛋白石结构和反蛋白石 结构光子晶体,分析比较两种方式获得的蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体。结果表明:垂直沉积法 得到的蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体结构为六方堆积结构,排列有序,缺陷较少。但是这种方法 获得的蛋白石结构光子晶体是通过溶液沉积在载玻片上得到的薄膜状,沉积上的 PS 微球数量有限,因此 一次性得到蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体面积和质量有限,且所得薄膜不易从负载基底上剥离。 同时垂直沉积法在实验过程中要求体系处于一种无扰状态,过程相对来说较为缓慢。离心沉降法得到的 蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体结构存在多种排列结构,有序性差缺陷多。但是通过离心沉降的方 法可以一次性获得较大面积和质量的块状三维的蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体。并且通过施加外 力微球被强制快速沉积,可以缩短制备周期。因此根据实际需要可以选择不同的组装方法,如果对结构 要求比较高,希望得到某些具有特殊性质的物质的周期性结构,可以采用垂直沉积的方法。如果对结构 的要求不严格,希望通过这种含有大面积孔道的结构做负载材料,可以选择离心沉降的方法。

基金项目

国家自然科学基金项目(51372234)。

参考文献 (References)

- Von Freymann, G., Kitaev, V., Lotsch, B.V. and Ozin, G.A. (2013) Bottom-Up Assembly of Photonic Crystals. *Chemical Society Reviews*, 42, 2528-2554. <u>https://doi.org/10.1039/C2CS35309A</u>
- [2] Ge, J. and Yin, Y. (2011) Responsive Photonic Crystals. *Angewandte Chemie*, **50**, 1492-1522. https://doi.org/10.1002/anie.200907091
- [3] Zhang, J., Sun, Z. and Yang, B. (2009) Self-Assembly of Photonic Crystals from Polymer Colloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 103-114.
- [4] Jin, F., Shi, L.-T., Zheng, M.-L., Dong, X.-Z., Chen, S., Zhao, Z.-S., *et al.* (2013) Lasing and Amplified Spontaneous Emission in a Polymeric Inverse Opal Photonic Crystal Resonating Cavity. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 9463-9468. <u>https://doi.org/10.1021/jp312617s</u>
- [5] Mandlmeier, B., Szeifert, J.M., Fattakhova-Rohlfing, D., Amenitsch, H. and Bein, T. (2011) Formation of Interpenetrating Hierarchical Titania Structures by Confined Synthesis in Inverse Opal. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 17274-17282. <u>https://doi.org/10.1021/ja204667e</u>
- [6] Zhang, W., Anaya, M., Lozano, G., Calvo, M.E., Johnston, M.B., Miguez, H., et al. (2015) Highly Efficient Perovskite Solar Cells with Tunable Structural Color. Nano Letters, 15, 1698-1702. <u>https://doi.org/10.1021/nl504349z</u>
- [7] Schroden, R.C., Al-Daous, M. and Stein, A. (2001) Self-Modification of Spontaneous Emission by Inverse Opal Silica Photonic Crystals. *Chemistry of Materials*, 13, 2945-2950. <u>https://doi.org/10.1021/cm010230s</u>
- [8] 刘雯璐, 荆涛, 田景芝. 3DOM SH-SiO₂ 材料的制备及对 Pb(II)离子的吸附性能研究[J]. 化工时刊, 2011(11): 13-16+30.
- Kang, P., Ogunbo, S.O. and Erickson, D. (2011) High Resolution Reversible Color Images on Photonic Crystal Substrates. *Langmuir*, 27, 9676-9680. <u>https://doi.org/10.1021/la201973b</u>
- [10] 李文胜, 张琴, 付艳华, 黄海铭. 一种基于光子晶体结构的军用车辆红外隐身涂层的设计[J]. 红外与激光工程, 2015(11): 3299-3303.
- [11] Cui, Q. and Liang, L. (2012) A Combined Physical-Chemical Polymerization Process for Fabrication of Nanoparticle-Hydrogel Sensing Materials. *Macromolecules*, 45, 8382-8386. <u>https://doi.org/10.1021/ma301119f</u>
- [12] Smith, N.L., Hong, Z. and Asher, S.A. (2014) Responsive Ionic Liquid-Polymer 2D Photonic Crystal Gas Sensors. *The Analyst*, **139**, 6379-6386. <u>https://doi.org/10.1039/C4AN01485E</u>
- [13] Guo, W., Wang, M., Xia, W. and Dai, L. (2013) Two Substrate-Confined Sol-Gel Coassembled Ordered Macroporous Silica Structures with an Open Surface. *Langmuir*, 29, 5944-5951. <u>https://doi.org/10.1021/la304268b</u>
- [14] Wang, L. and Zhao, X.S. (2007) Fabrication of Crack-Free Colloidal Crystals Using a Modified Vertical Deposition Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 8538-8542. <u>https://doi.org/10.1021/jp071233g</u>
- [15] Zheng, Y., Li, K., Wang, H., Zhu, X., Wei, Y., Zheng, M., et al. (2016) Enhanced Activity of CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions for Chemical-Looping Reforming of Methane via Tuning the Macroporous Structure. Energy & Fuels, 30, 638-647. <u>https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02151</u>
- [16] Reese, C.E., Guerrero, C.D., Weissman, J.M., Lee, K. and Asher, S.A. (2000) Synthesis of Highly Charged, Monodis-

perse Polystyrene Colloidal Particles for the Fabrication of Photonic Crystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, **232**, 76-80. <u>https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7190</u>

- [17] Reese, C.E. and Asher, S.A. (2002) Emulsifier-Free Emulsion Polymerization Produces Highly Charged, Monodisperse Particles for near Infrared Photonic Crystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, 41-46. <u>https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8193</u>
- [18] 闫刚印, 杭联茂, 孟江, 赵亚妮, 何磊. 沉积条件对 SiO₂ 光子晶体表面形貌的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015(04): 1127-1132.
- [19] 魏凤玉, 王平华, 见玉娟. 苯乙烯-甲基丙烯酸羟乙酯无皂乳液聚合过程[J]. 应用化学, 2004(07): 748-750.
- [20] Hatton, B., Mishchenko, L., Davis, S., Sandhage, K.H. and Aizenberg, J. (2010) Assembly of Large-Area, Highly Ordered, Crack-Free Inverse Opal Films. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107, 10354-10359. <u>https://doi.org/10.1073/pnas.1000954107</u>

Hans 汉斯

期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <u>http://www.hanspub.org/Submission.aspx</u> 期刊邮箱: <u>ms@hanspub.org</u>