

微米级 SiO₂ 中空微球的制备及自组装光子晶体的红外性能吴文强^{1,2}, 李 帅^{1,2}, 陈仕乐², 郎 莹¹, 汪长安²(1. 景德镇陶瓷大学, 材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403;
2. 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 以聚苯乙烯(PS)为模板、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面改性剂、正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源, 采用硬模板包裹法结合乙酸乙酯浸蚀的工艺, 制备了微米级 SiO₂ 中空微球, 并进行垂直沉积自组装成微米级 SiO₂ 中空微球光子晶体, 研究了 TEOS 含量、浸蚀条件对中空微球形貌的影响, 以及垂直沉积自组装溶液浓度对微米级 SiO₂ 中空微球光子晶体红外性能的影响。结果表明: 随着 TEOS 含量的增加, SiO₂ 包覆层表面由疏松变得致密, 进一步增加会生成次生 SiO₂ 颗粒, 导致均匀性变差; 在 60 °C 乙酸乙酯中浸蚀 10 min 时, 微米级 SiO₂ 中空微球分散性好、球形度高, 直径达到 1 570 nm、壁厚达到 65 nm; 随着自组装溶液质量浓度的增大, 微米级 SiO₂ 中空微球的排列变得整齐、层数增多, 红外反射率升高, 在溶液质量浓度为 0.005 g/mL 时反射率最高为 85%。微米级 SiO₂ 中空微球光子晶体除实现红外辐射调控之外, 还具有隔热性能好、比重小等优点, 在航空航天飞行器的红外隐身涂层、建筑保温等领域具有重要的应用前景。

关键词: 乙酸乙酯; 微米级二氧化硅中空微球; 光子晶体; 红外发射率

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)06-1996-07

网络出版时间: 2024-05-22



随着红外探测器和光电侦察探测技术的快速更新迭代^[1-2], 红外波段雷达隐身显得尤为重要, 红外隐身技术已成为一种极其重要且有效的防护手段, 为解决传统材料光谱不可控、散热差等问题, 光子晶体红外隐身材料应运而生^[3-4]。光子晶体是一种结构型的功能材料, 它可以调节内部光源的发射特性, 其特有的光子禁带对特定的入射电磁波表现出高反射性。然而, 常见的聚苯乙烯(PS)、PS@SiO₂ 微球光子晶体无法在 100 °C 以上环境服役。相对于实心 SiO₂ 微球光子晶体, SiO₂ 中空微球光子晶体材料除实现红外辐射调控之外, 还具有热导率低、密度小等优点。

为满足大气窗口波段(3~5 μm 和 8~14 μm)的红外隐身需求, 根据 Bragg 衍射关系式:

$$\lambda_{\max} = 2d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta} \quad (1)$$

式中: λ 为禁带中心衍射波长; d 为面心立方结构(111)面的晶面间距; n_{eff} 为等效折射率; θ 为 Bragg 衍射角。与上述波段相对应的 SiO₂ 微球大小分别

为 1.3~2.2 μm 和 3.5~6.2 μm, 中空 SiO₂ 微球的制备方法主要为硬模板法和软模板法。硬模板法^[5-7]通过调节模板粒径大小来调控中空微球空腔的尺寸, 控制硅源的含量从而调节包覆壳层厚度, 同时微球具有大小均匀可控、单分散性较好等优点, 但也存在高温刻蚀时外壳易破碎、操作繁琐等缺点。软模板法^[8-9]则主要通过利用乳液、气泡、表面活性剂等物质形成胶束模板制备中空结构, 流程简单, 步骤少, 但胶束大小有限, 无法制备微米级中空 SiO₂ 微球。

微米级 SiO₂ 中空微球的制备一直是个难题, 制备过程中难免会出现次生球、流程繁琐、去除模板壳层塌陷等问题。碳球、聚甲基丙烯酸酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)球常被用作牺牲模板^[10-13], 包覆 SiO₂ 壳层后采用高温刻蚀模板, 从而获得 SiO₂ 中空微球。然而模板与壳层材料热膨胀系数不同, 高温刻蚀容易导致中空结构塌陷、分散性降低、破坏球体完整性、制备周期长、消耗能源等问题, 难以满足

收稿日期: 2024-01-11。 修订日期: 2024-01-30。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号 52173257 和 52372064)。

第一作者: 吴文强(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 汪长安(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-11. Revised date: 2024-01-30.

First author: WU Wenqiang (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 2295057131@qq.com

Correspondent author: WANG Chang'an (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangca@mail.tsinghua.edu.cn

红外隐身光子晶体材料的需求^[14-18]。

本工作采用乙酸乙酯溶液浸蚀取代高温刻蚀, 制备出分散性好、均匀度高、破损少、球形度高的中空微米 SiO_2 微球, 研究了 TEOS 含量、乙酸乙酯浸蚀条件对中空微球形貌的影响, 以及垂直沉积自组装溶液浓度对中空微米 SiO_2 微球光子晶体红外性能的影响。

1 实验

1.1 原料

聚苯乙烯(PS)球, 分析纯, 江苏智川科技有限公司; 氨水、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正硅酸四乙酯(TEOS), 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 北京迈瑞达有限公司; 去离子水, 自制。

1.2 微米级 SiO_2 中空微球的制备

1) 制备微米级 PS@SiO_2 微球

将 0.15 g 粒径 1.5 μm 的聚苯乙烯微球溶解于 160 mL 去离子水和 80 mL 无水乙醇中, 超声分散后, 在搅拌时加入 0.03 g CTAB 对聚苯乙烯模板表面进

行改性, 30 min 后加入 3 mL 质量分数为 25% 的氨水配成 A 液。将 0.2 mL 正硅酸乙酯溶解于 5 mL 无水乙醇配成 B 液, 搅拌均匀后将 B 液一次性快速倒入 A 液中。混合溶液常温搅拌反应 24 h。将反应后的溶液抽滤, 并用无水乙醇和去离子水交替清洗 3 次, 干燥后得到 PS@SiO_2 壳层材料。

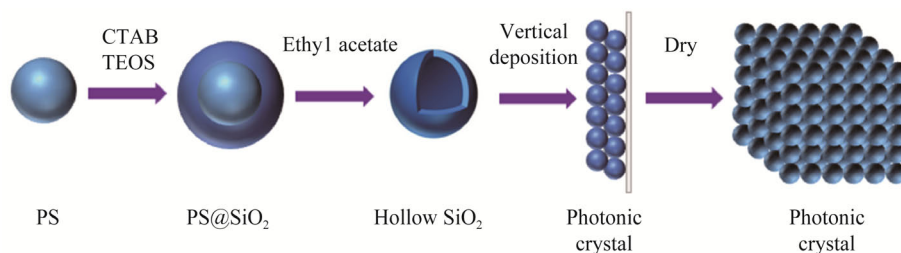
2) 制备微米级 SiO_2 中空微球

取 0.5 g PS@SiO_2 微球分散于 20 mL 乙酸乙酯中, 超声分散后加热至 60 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 10 min, 乙酸乙酯将 PS 模板刻蚀掉。随后抽滤, 用无水乙醇和去离子水交替清洗 3 次, 即得到微米级 SiO_2 中空微球。

1.3 微米级 SiO_2 中空微球光子晶体的制备

采用垂直沉积自组装法制备微米级 SiO_2 中空微球光子晶体。将 SiO_2 中空微球分散在去离子水中, 超声分散一段时间制成微球悬浮液, 然后将清洗处理好的亲水性玻璃基片垂直浸入微球悬浮液中, 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥。随混合溶剂挥发, 微球在基片表面自组装成蛋白石结构光子晶体薄膜。

上述制备工艺如图 1 所示:



PS is polystyrene; CTAB is hexadecyltrimethylammonium bromide; TEOS is tetraethyl orthosilicate.

图 1 微米级 SiO_2 中空微球光子晶体的制备工艺流程

Fig 1 Preparation process of micrometer sized SiO_2 hollow microsphere photonic crystals

1.4 样品表征

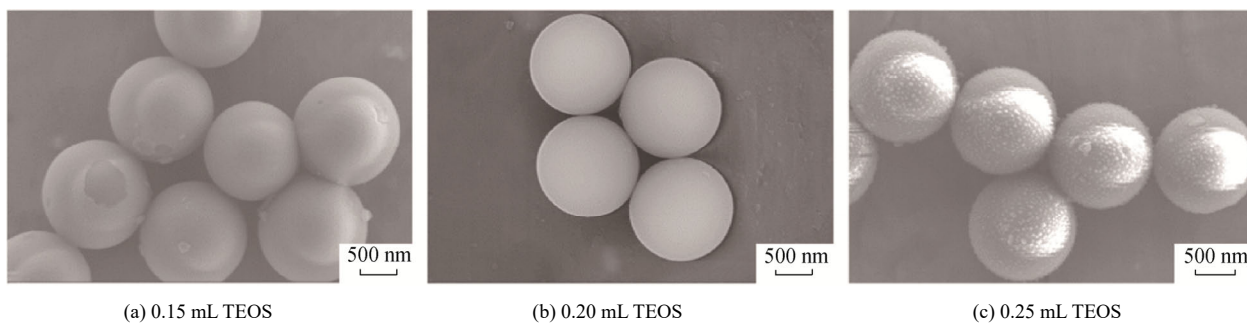
采用 ZEISS Gemini 2 型扫描电子显微镜分析 SiO_2 中空微球的表面形貌。采用 JEOL-JEM-1010 型透射电子显微镜分析 SiO_2 中空微球的内部结构和元素组成。采用 Zetasizer Nano ZS 型激光粒度仪分析合成产物的平均粒径和粒径分布。采用 NicoLet iS50 型 Fourier 变换红外光谱仪分析所制备的 SiO_2 中空微球光子晶体红外反射率。

2 结果与讨论

2.1 TEOS 含量对微米 PS@SiO_2 微球的影响

图 2 为不同 TEOS 含量时 PS@SiO_2 微球的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 随着 TEOS 含量的增加, SiO_2 包覆层表面由疏松残缺变得致密完整, 进一步

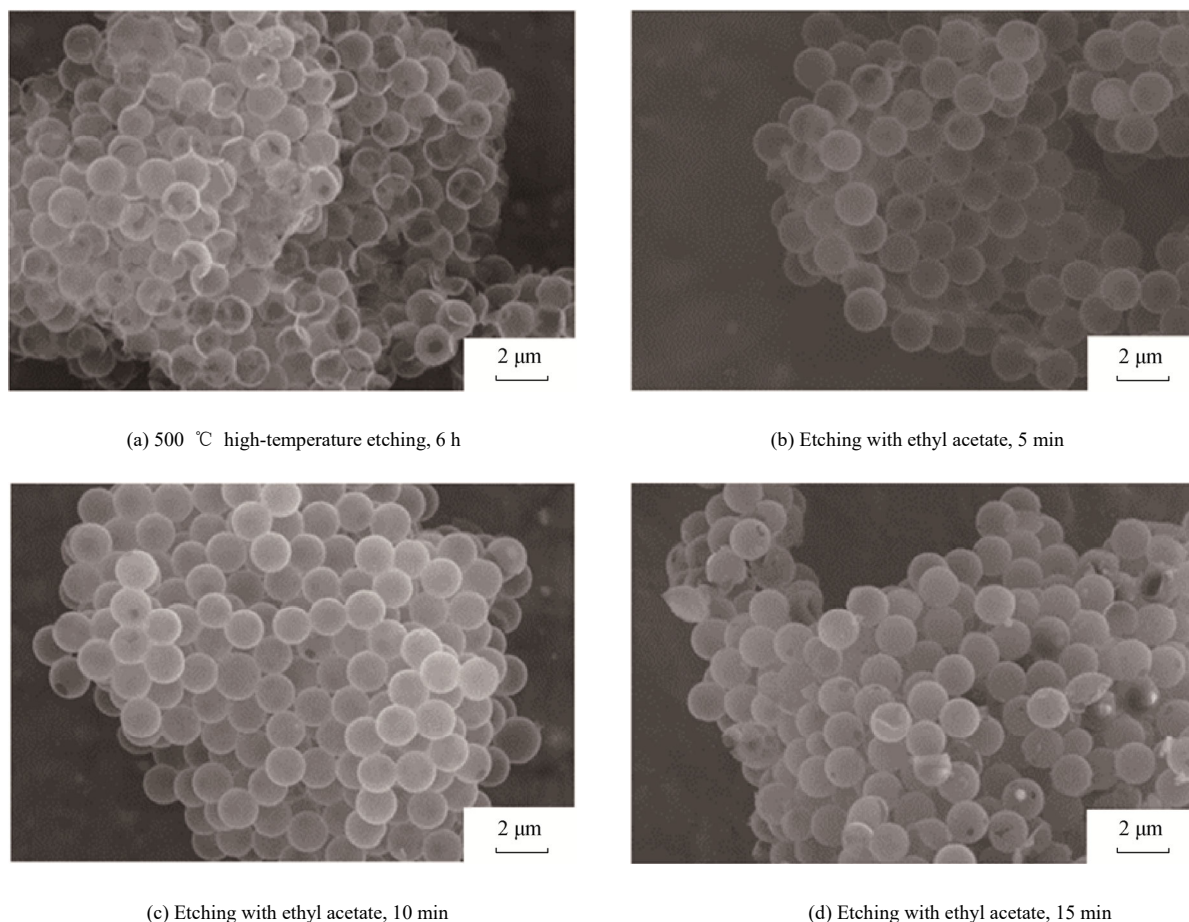
增加会生成次生 SiO_2 导致均匀性变差。当 TEOS 用量 0.15 mL 时, 形成的包覆层很薄且厚度不均匀易破损。由图 2b 可知, 随着 TEOS 用量达到 0.20 mL 时形成均匀的包覆层; 由图 2c 可知, 进一步增大 TEOS 用量达到 0.25 mL 时水解后的 TEOS 单体浓度大于形核浓度, 过量的 TEOS 单体自发形核生成的实心纳米 SiO_2 微球^[19], 粒径 100~300 nm (见图 2c), 大大降低了微球均一性, 故在实验中选择加入 0.20 mL TEOS 来制备 PS@SiO_2 微球, 这归因于 TEOS 合适的水解速率和形核速度是合成均匀 PS@SiO_2 微球的重要前提。大量 TEOS 在溶液中快速水解和缩合容易形成大小随机的次生实心 SiO_2 微球, 必须减缓水解和缩合速率, 以抑制随机成核反应, 从而提高包覆层颗粒大小均匀性。

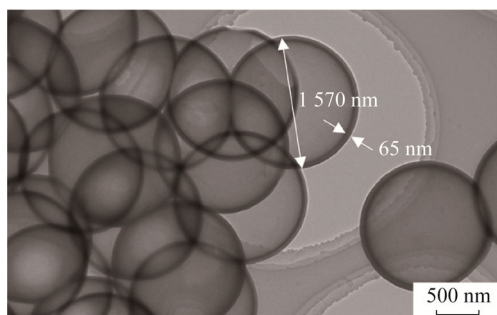
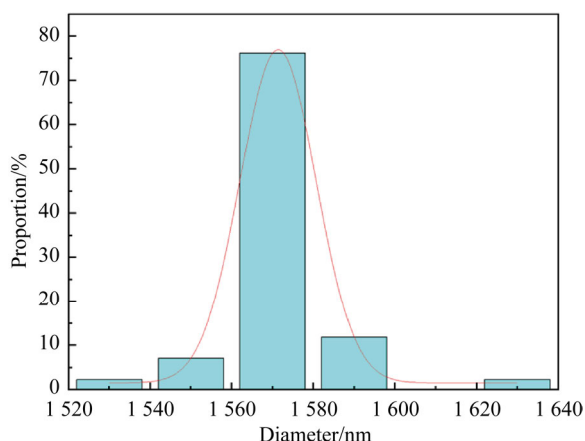
图2 不同 TEOS 含量时 PS@SiO₂ 微球的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of PS@SiO₂ microspheres with different TEOS contents

2.2 乙酸乙酯浸蚀条件对微米级 SiO₂ 中空微球的影响

图3为不同浸蚀条件下微米级 SiO₂ 中空微球的微观形貌。由图3a可以看出, 传统的高温刻蚀容易导致中空结构塌陷、分散性降低、破坏球体完整性且制备周期长。对比 500 °C 刻蚀和乙酸乙酯浸蚀去除 PS 模板, 发现乙酸乙酯浸蚀能得到分散性更好、破损更少的微米级 SiO₂ 中空微球。由图3b可知, 乙酸乙酯浸蚀 5 min 时去除 PS 不

完全, SiO₂ 球壳内残留未溶解的 PS; 由图3c可知, 乙酸乙酯浸蚀 10 min 时 PS 模板被完全去除, 较好地保留了破损少的优点, 制备出平均粒径 1 570 nm、壁厚 65 nm 的微米级 SiO₂ 中空微球; 由图3d可知, 进一步增大乙酸乙酯浸蚀时间达到 15 min 时, 破损率慢慢升高。故选择乙酸乙酯浸蚀 10 min 来制备微米级 SiO₂ 中空微球, 其透射电子显微镜照片和粒径分布分别如图4和图5所示。

图3 不同浸蚀条件时微米级 SiO₂ 中空微球的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of micrometer sized SiO₂ hollow microspheres with different etching conditions

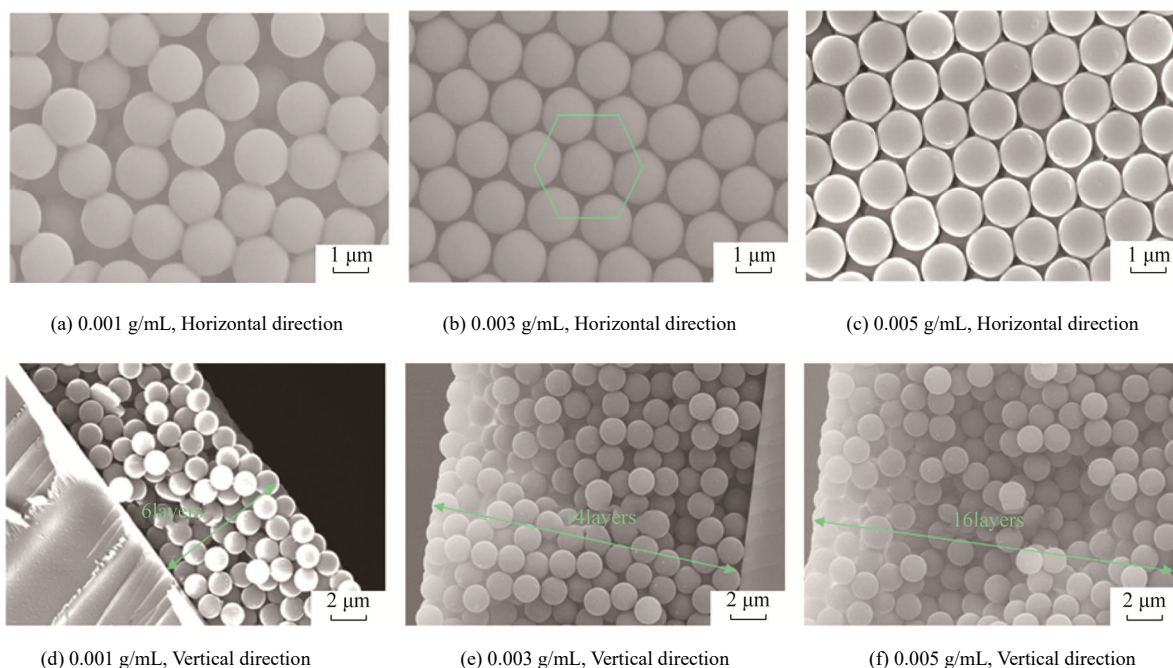
图 4 微米级 SiO_2 中空微球的 TEM 照片Fig. 4 TEM image of micrometer sized SiO_2 hollow microspheres图 5 微米级 SiO_2 中空微球的粒径分布图Fig. 5 Particle sized distribution image of micrometer sized SiO_2 hollow microspheres

造成这种现象的原因: 采用 CTAB 对 PS 微球表面改性, 生成介孔结构为乙酸乙酯浸蚀去除 PS 模板提供了先决条件, 与此同时 CTAB 吸附到 PS 球表面, 使 PS 球表面带正电, 从而在溶液中具有良好分散性。带正电荷的 PS 球在包覆过程中吸附带负电荷的 TEOS 水解产物, 有利于均匀包覆的形成。

乙酸乙酯是一种极性溶剂具有良好的溶解性, 可以溶解聚苯乙烯, PS 微球存在部分交联, 适当加热可以降低交联度, 有利于乙酸乙酯的溶解。浸蚀时间过短则溶解不充分, 导致 PS 残留; 然而, 浸蚀时间过长表层 SiO_2 易脱落导致破损^[20]。

2.3 自组装溶液浓度对红外性能的影响

图 6 为不同自组装溶液浓度时微米级 SiO_2 中空微球光子晶体的 SEM 照片。由图 6 可以看出, 不同溶液浓度直接影响微米级 SiO_2 中空微球的排列松散程度和层数, 从而影响光子晶体的红外性能。当溶液浓度为 0.001 g/mL 时, 中空微球排列松散无序, 层数为 6; 当溶液浓度为 0.003 g/mL 时中空微球排列紧密有序, 无明显空缺, 且显示出六角周期性排列结构, 层数为 14; 当溶液浓度为 0.005 g/mL 时中空微球紧密有序, 层数为 16 层, 相较于溶液浓度为 0.003 g/mL 时变化不大。主要原因是浓度偏低时无法为自组装提供充足的微米级 SiO_2 中空微球, 导致排列松散层数少; 浓度偏大时悬浮液中的微米级 SiO_2 中空微球之间的相互作用沉降速度增大, 层数增长不明显。

图 6 不同自组装溶液浓度微米级 SiO_2 中空微球光子晶体的 SEM 照片Fig. 6 SEM images of micrometer sized SiO_2 hollow microsphere photonic crystals with different self-assembled solution concentration

在光子晶体垂直沉积自组装时, 烘箱提供了稳定的温度, 使溶剂蒸发, 玻璃基底垂直放入 SiO_2 中空微球悬浮液后, 表面在基底、悬浮液和空气界面形成 1 个弯液面。随着溶剂的蒸发, SiO_2 中空微球受到毛细管力、静电力、质量等共同的作用下, 在基底上有序沉积, 形成了紧密堆积的面心立方晶格结构的光子晶体。

图 7 为不同自组装溶液浓度时 SiO_2 中空微球光子晶体的反射谱。由图 7 可以看出, 随着自组装溶液浓度的增大, 反射率逐步增大, 在 $3.5\sim 5.0\ \mu\text{m}$ 波段区间, 反射率达到 85%。当溶液浓度为 $0.001\ \text{g/mL}$ 时反射率为 60%; 随着浓度的增大达到 $0.003\ \text{g/mL}$ 时反射率显著提升至 80%; 进一步增大浓度到 $0.004\ \text{g/mL}$ 和 $0.005\ \text{g/mL}$ 时发现反射率提升较小, 均保持在 85% 左右。

造成这种现象的原因为: 自组装溶液浓度为 $0.001\ \text{g/mL}$ 时, SiO_2 中空微球光子晶体材料只有较薄的 6 层且排列松散无序, 穿透光线较多, 反射率相对较低; 而当自组装溶液浓度增大到 $0.003\ \text{g/mL}$ 时, 光子晶体材料层数达到了 14 层且排列紧密有序, 穿透光线减少, 反射率相对较高; 进一步增大溶液浓度排列紧密度和层数无明显提升导致反射率变化不明显。

对理想的完全密堆积 SiO_2 光子晶体, 带隙中心波长 λ 满足 Bragg 反射关系式^[21–22]:

$$\lambda_{\max} = 2d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta} \quad (1)$$

式中: λ 为禁带中心波长; d 为面心立方结构(111)面的晶面间距; n_{eff} 为等效折射率; θ 为反射角。而等效折射率 n_{eff} 满足下式:

$$n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{sphere}}^2 f_{\text{sphere}} + n_{\text{air}}^2 (1 - f_{\text{sphere}}) \quad (2)$$

式中: n_{air} 为空气的折射率, 约为 1。 n_{sphere} 为胶体微球的折射率, 对于二氧化硅; 光子晶体微球折射率 $n_{\text{sphere}}=1.46$, 对于密堆积结构微球的体积分数约为 $f_{\text{sphere}}=74\%$ 。面心立方(111)面的面间距 d_{111} 满足下式:

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{\sqrt{2}}{3} D \quad (3)$$

式中: a 为面心立方结构的晶格常量; D 为二氧化硅微球的直径; θ 是入射光和法线的夹角, 光子晶体结构衍射入射电磁波满足 Bragg 衍射定律, 垂直入射时, $\theta=0$, 则有:

$$\sin \theta = 0 \quad (4)$$

将式(2)~式(4)代入式(1)进行计算:

$$\lambda_{\text{SiO}_2} = 2.302D \quad (5)$$

$\lambda=2.302\ D$ (垂直入射), 计算可知 $1\ 570\ \text{nm}$ 的 SiO_2 中空微球制备的光子晶体禁带中心波长为 $3.61\ \mu\text{m}$ 。通过红外反射光谱可以看出, $1\ 570\ \text{nm}$ 的 SiO_2 中空微球光子晶体得到的实际禁带中心波长为 $4.25\ \mu\text{m}$, 禁带宽度为 $1.5\ \mu\text{m}$, 满足红外隐身的禁带要求; 之所以有部分出入, 是因为 SiO_2 中空微球光子晶体排列不够紧密, 无法达到理想中的蛋白石模型。

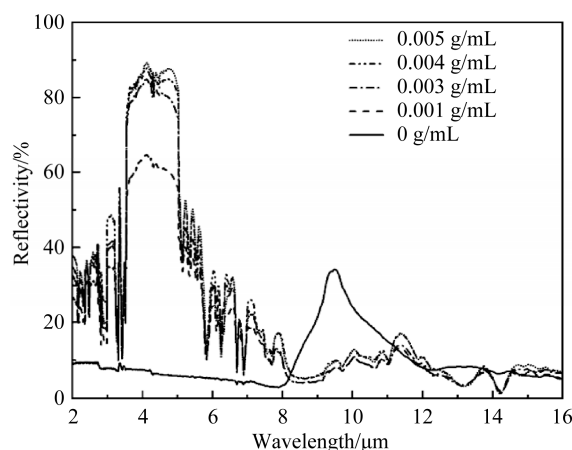


图 7 不同自组装溶液浓度微米级 SiO_2 中空微球光子晶体的反射谱

Fig. 7 Reflection spectra of micrometer sized SiO_2 hollow microspheres photonic crystals with different self-assembled solution concentrations

3 结论

1) 以 PS 球为模板、CTAB 为表面活性剂、TEOS 为硅源, 利用乙酸乙酯浸蚀去除 PS 模板, 成功地制备了破损率低、分散性好、球形度高的微米级 SiO_2 中空微球; 当 TEOS 含量为 $0.2\ \text{mL}$ 时 PS@ SiO_2 微球包覆致密, 无次生小球; 当使用乙酸乙酯浸蚀 $10\ \text{min}$ 时, 制备出直径为 $1\ 570\ \text{nm}$ 、壁厚为 $65\ \text{nm}$ 的微米 SiO_2 中空微球。

2) 通过垂直沉积法将微米 SiO_2 中空微球自组装成光子晶体材料, 随着自组装溶液浓度的增大, SiO_2 中空微球排列趋于紧密有序, 无明显空缺且都是六角周期性排列结构, 层数从 6 增加到 16 层, 反射率逐步提升, 最后趋于平稳; 在自组装溶液浓度为 $0.005\ \text{g/mL}$ 时, 反射率最高为 85%。

参考文献:

- [1] LIU R M, LU Y H, GONG C L, et al. Infrared point target detection with improved template matching[J]. Infrared Phys Technol, 2012, 55(4): 380–387.
- [2] LIU F, SHAO X P, HAN P L, et al. Detection of infrared stealth aircraft through their multispectral signatures[J]. OE, 2014, 53(9): 094101.

- [3] NI Peigen. Research progress in photonic crystal preparation technology and applications[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(1): 340–350.
- [4] ZHANG Lianchao. Preparation of micron sized microspheres and infrared band photonic crystals[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2020.
- [5] YANG Liyun. Preparation of porous and hollow microspheres and their thermal insulation performance in photocurable coatings[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.
- [6] ERNAWATI L, OGI T, BALGIS R, et al. Hollow silica as an optically transparent and thermally insulating polymer additive[J]. *Langmuir*, 2016, 32(1): 338–345.
- [6] ERNAWATI L, OGI T, BALGIS R, et al. Hollow silica as an optically transparent and thermally insulating polymer additive[J]. *Langmuir*, 2016, 32(1): 338–345.
- [7] BINKS B P. Particles as surfactants—Similarities and differences[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, 7(1/2): 21–41.
- [8] LI M L, HONG N M, JIANG J, et al. Coulombic interaction: The origin of hollow silica nanoparticles from charged polystyrene template[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2022, 648: 129407.
- [9] SCHNEIDER E M, TANIGUCHI S, KOBAYASHI Y, et al. Efficient recycling of poly(lactic acid) nanoparticle templates for the synthesis of hollow silica spheres[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(6): 4941–4947.
- [10] DUAN Guowei, XIE Lizhao, ZHAO Chi, et al. The effect of surface electrical properties of polymer template microspheres on the morphology of hollow silica microspheres[J]. *J Polym Sci*, 2017(5): 785–792.
- [11] CHENG X J, CHEN M, WU L M, et al. Novel and facile method for the preparation of monodispersed titania hollow spheres[J]. *Langmuir*, 2006, 22(8): 3858–3863.
- [12] XU Y Z, CHEN Y H, ZHAO Y Y, et al. Synthesis and characterization of thiol-polystyrene microsphere and its adsorption properties of thallium[J]. *E3S Web Conf*, 2021, 237: 01001.
- [13] KANG X R, LIANG Y R, CHEN L Y, et al. Synthesis and adsorption properties of highly monodisperse hollow microporous polystyrene nanospheres[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(50): 26166–26170.
- [14] ZHU H Z, LI Q, TAO C N, et al. Multispectral camouflage for infrared, visible, lasers and microwave with radiative cooling[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1805.
- [15] FENG X D, PU M B, ZHANG F, et al. Large-area low-cost multiscale-hierarchical metasurfaces for multispectral compatible camouflage of dual-band lasers, infrared and microwave[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(36): 2205547.
- [16] HUANG Y, ZHU Y N, QIN B, et al. Hierarchical visible-infrared-microwave scattering surfaces for multispectral camouflage[J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(16): 3613–3622.
- [17] KIM J, PARK C, HAHN J W. Metal-semiconductor-metal metasurface for multiband infrared stealth technology using camouflage color pattern in visible range[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(6): 2101930.
- [18] QIN B, ZHU Y N, ZHOU Y W, et al. Whole-infrared-band camouflage with dual-band radiative heat dissipation[J]. *Light Sci Appl*, 2023, 12(1): 246.
- [19] CHEN Y J, ZHU S Z, JI Y Q, et al. Oxidation resistance and infrared emissivity of MoSi₂@SiO₂ particles prepared via TEOS hydrolysis self-assembly method[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 810: 151745.
- [20] RAMAKRISHNAN S, LENCAR C, SUNDARARAJ U. Influence of processing conditions on the evolution of morphology in PVDF/PS and PP/PS polymer blends: Examining the processing-phase inversion mechanism[J]. 2023, 140(9): e53548.
- [21] ZHANG Lianchao, QIU Lili, LU Wei, et al. Preparation of opal type photonic crystal infrared stealth materials[J]. *J Phys*, 2017, 66 (8): 158–164.
- [22] LI Renfen, GUO Jiong, QIAO Yu, et al. Characteristics of three-dimensional photonic crystal infrared stealth materials[J]. *J Ordnance Ind*, 2022, 43 (8): 1892–1901.

Preparation of Micrometer sized SiO₂ Hollow Microspheres and Infrared Properties of Self-Assembled Photonic Crystals

WU Wenqiang^{1,2}, LI Shuai^{1,2}, CHEN Shile², LANG Ying¹, WANG Chang'an²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction Micron-sized SiO₂ hollow microspheres were prepared by a hard template encapsulation method and an ethyl acetate etching process with polystyrene (PS) as a template, hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surface modifier, and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silicon source, and vertically deposited self-assembled into micron-sized SiO₂ hollow microsphere photonic crystals. The effects of TEOS content and etching conditions on the morphology of hollow microspheres, as well as the effect of vertical deposition self-assembly solution concentration on the infrared properties of micrometer sized SiO₂ hollow microsphere photonic crystals were investigated.

Methods For the preparation of micron-sized PS@SiO₂ microspheres, 0.15 g of polystyrene microspheres with the size of 1.5 μm were dissolved in 160 mL of deionized water and 80 mL of anhydrous ethanol. After ultrasonic dispersion, 0.03 g of CTAB was added to modify the surface of the polystyrene template under stirring. After 30 min, 3 mL of 25% ammonia water was added to prepare solution A. 0.2 mL of ethyl orthosilicate was dissolved in 5 mL of anhydrous ethanol to prepare solution B. Solution B was mixed with

solution A under stirring at room temperature for 24 h. The reacted solution was filtered and washed with anhydrous ethanol and deionized water for three times. PS@SiO₂ material was obtained after drying.

For the preparation of micron-sized SiO₂ hollow microspheres, 0.5 g of PS@SiO₂ microspheres were dispersed in 20 mL of ethyl acetate, and heated at 60 °C for 10 min after ultrasonic dispersion. The PS template was etched off by ethyl acetate. Subsequently, the slurry was filtered and washed with anhydrous ethanol and deionized water for three times to obtain micron-sized SiO₂ hollow microspheres.

For the preparation of micron-sized SiO₂ hollow microsphere photonic crystals, a microsphere suspension was dispersed for a certain time, and then a cleaned hydrophilic glass substrate was vertically immersed into the microsphere suspension, and dried at 60 °C. As the mixed solvent evaporates, the microspheres self-assemble on the surface of the substrate into a photonic crystal thin film with an opal structure.

Results and discussion Micron-sized SiO₂ hollow microspheres with a low damage rate, a good dispersibility, and a high sphericity were prepared with PS spheres as a template, CTAB as a surfactant, and TEOS as silicon source. PS template was removed *via* ethyl acetate etching. At TEOS content of 0.2 mL, PS@SiO₂ microspheres are tightly coated, and there are no secondary microspheres. When ethyl acetate is used for etching for 10 min, the hollow SiO₂ microspheres with the diameter of 1 570 nm and thickness of 65 nm are prepared. Moreover, micron-sized SiO₂ hollow microspheres are self-assembled into photonic crystal materials by a vertical deposition method. As the concentration of self-assembly solution increases, the arrangement of SiO₂ hollow microspheres is tightly ordered without obvious vacancies and with a hexagonal periodic structure. The number of layers increases from 6 to 16, and the reflectivity gradually increases. When the solubility of the self-assembled solution is 0.005 g/mL, the maximum reflectivity is 85%.

Conclusions The micron-sized SiO₂ hollow microspheres with a good dispersion, a high uniformity, a less damage, and a high sphericity were prepared by a template encapsulation method and an ethyl acetate etching process. Also, micron-sized SiO₂ hollow microsphere photonic crystals with a good thermal insulation performance, a low density, and a reflectivity of 85% as infrared band hollow microsphere photonic crystals were prepared by a vertical deposition self-assembly method.

Keywords ethyl acetate; micrometer size silica hollow microspheres; photonic crystals; infrared emissivity