



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1378

生物模板法制备金属氧化物及其催化应用研究进展

姜霞^{1,2}, 李雯³, 郭云龙^{1,2}, 王璐^{1,2}, 李群^{1,2}, 李清彪^{1,2,3}

(¹ 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; ² 厦门大学醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005; ³ 厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 自然环境中长期进化形成的多层次、多维和多尺度天然硬模板结构和一些具有多层次多维结构的天然“软”生物分子可为多级结构纳米材料的设计与制备提供了新的思路。金属氧化物通常作为催化剂的重要组成部分, 其制备与催化应用得到广泛关注, 生物模板法为金属氧化物的制备提供了一条简单、绿色、有效的合成路线。本文从基于生物模板的制备方法、生物模板在氧化物制备过程中的作用和生物模板在金属氧化物催化应用时的作用方面总结近十年来的研究进展。基于硬模板的制备方法简单高效, 可完美地复制结构类似的金属氧化物材料, 而软模板能够灵活地调控金属氧化物颗粒的尺寸和分散性。基于生物模板制备金属氧化物的过程往往经历“吸附-成核-生长-组装”多步骤, 生物模板起着表面吸附、空间限域、导向等重要作用。就所得金属氧化物的催化应用而言, 生物模板法的优势在于能够实现氧化物材料元素的自掺杂、有效改善传质以及特殊的表面结构赋予催化剂优异的催化性能。

关键词: 生物模板; 金属氧化物; 纳米材料; 催化剂

中图分类号: TQ13

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2019) 01-0485-10

Progress on bio-templated synthesis of metal oxides and their catalytic applications

JIANG Xia^{1,2}, LI Wen³, GUO Yunlong^{1,2}, WANG Lu^{1,2}, LI Qun^{1,2}, LI Qingbiao^{1,2,3}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ² National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ³ College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: In natural environment, multilevel and multidimensional, and multi-scale natural hard template structure from long-term evolution and some "soft" natural biological molecules with multi-level, multi-dimensional structure provide a new venue for hierarchically structural design and preparation of nanomaterials. Metal oxides are usually employed as an important component of the catalyst. Therefore, their preparation and catalytic applications have received much attention. Bio-templated synthesis provides a simple, green and efficient synthetic route to the metal oxide. This review summarized the research progress in recent ten years from the aspects of preparation methods based on bio-templates, the roles of biological templates in the oxide preparation process and in catalytic application of metal oxides. The preparation method based on hard template is simple and efficient and

收稿日期: 2018-07-05; 修改稿日期: 2018-09-29。

基金项目: 国家自然科学基金 (21536010)。

第一作者: 姜霞 (1989—), 女, 博士研究生, 研究方向为工业催化。E-mail: xingyu20080923@126.com。

通信作者: 李清彪, 教授, 博士生导师, 研究方向为工业催化、生物化工和环境工程。E-mail: kelqb@xmu.edu.cn。

引用本文: 姜霞, 李雯, 郭云龙, 等. 生物模板法制备金属氧化物及其催化应用研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 485-494.

Citation: JIANG Xia, LI Wen, GUO Yunlong, et al. Progress on bio-templated synthesis of metal oxides and their catalytic applications[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 485-494.

can perfectly duplicate metal oxide materials with similar structures, while the soft template can flexibly regulate the size and dispersibility of metal oxide particles. Based on the bio-templated synthesis, the formation of metal oxide often experiences multi-steps of "adsorption-nucleation and growth-assembly", where bio-template plays important roles in the surface adsorption, confinement, orientation, *etc.* For catalytic applications of the metal oxide, bio-templated synthesis offers the advantage to enable the elemental self-doping of metal oxide, effectively improve mass transfer, and special surface structure of metal oxide endows the resulting catalyst with excellent catalytic performance.

Keywords: biotemplate; metal oxide; nanomaterial; catalyst

金属氧化物拥有较好的热稳定性和化学稳定性，易于制备和进一步功能化，故在催化中有着重要作用^[1]。其中，金属氧化物的结构和组成对催化效果影响较大，也是研究者关注的重点。例如：丰富的孔结构可以为金属氧化物提供较大的比表面积和较高的孔隙率，从而获得较多的活性位且有利于反应物质的传质^[2]；特殊的表面形态，如片状表面亦可为金属氧化物带来较大的比表面积，同时也可影响物质在金属氧化物表面的作用过程。此外，无机元素的掺杂可改变一些半导体金属氧化物的禁带宽度，也可影响金属氧化物与负载金属的相互作用，进而影响催化效果^[2-3]。

具有特殊孔道或形貌，如多级孔道或纳米管状等的金属氧化物的获得主要通过模板法^[4]。其中模板的选择至关重要，利用化学试剂制备所得模板或化学试剂直接作为模板制备金属氧化物往往有悖于环保和经济理念，而以绿色环保的生物物质及其衍生物为模板，通过简单的制备条件实现复杂多孔结构金属氧化物的制备更符合可持续发展的需求^[2]。以生物物质及其衍生物为模板制备材料的方法被称为生物模板法。大自然物种丰富，可供选择的生物模板可跨越纳米、微米和宏观三个尺度，涉及一维、二维和三维的空间结构（图1）。一般来说，根据模板自身的特点及其在材料制备过程中起到的作用可分为硬模板法和软模板法两种。其中硬模板法主要

利用了模板自身的结构特点，得到的金属氧化物形貌与所用模板整体或部分形貌类似，但其孔结构的可调性较差；而软模板法更多的是利用模板自身的导向及限域等作用，赋予所得金属氧化物多样的形貌，但金属氧化物形貌及尺寸的均一性较差^[5]。软硬模板各有自身的优势，这就为材料的设计提供了更多的可能性。

生物模板法为金属氧化物的制备提供了一条简单、绿色的路线，其赋予金属氧化物特定的结构和组成，进而使其呈现较优的催化性能。本文在已有文献报道的基础上，系统地回顾了以生物物质及其衍生物为模板制备金属氧化物的具体方法，总结了生物模板在金属氧化物制备中的作用，并讨论了在催化领域中以生物模板法制备的金属氧化物对催化效果的独特贡献。

1 制备方法

以生物物质及其衍生物为模板制备金属氧化物的方法较为简单经济，因模板性质及对所制备的金属氧化物结构要求的不同，需要采用特定的条件实现目标金属氧化物的获得。以下将从模板性质差异较大的硬模板和软模板两方面分别介绍获得复杂结构和组成金属氧化物的具体制备方法。

1.1 硬模板

以硬模板法制备金属氧化物主要利用了硬模板

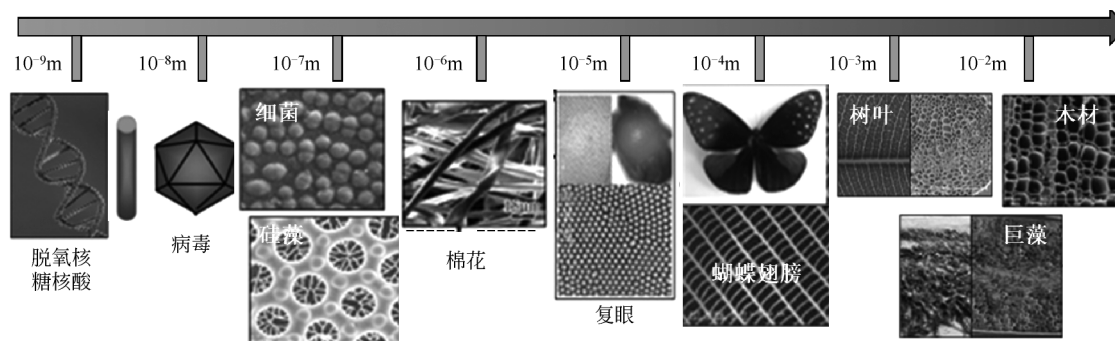


图1 生物模板种类概览^[2]

自身的形貌和孔结构,故其所得金属氧化物的形貌和孔结构与模板的部分或整体结构类似。目前已有诸多以硬模板制备金属氧化物的报道。如表1所示,利用硬模板可制备多种金属氧化物,且同种金属氧化物可选用的硬模板种类繁多,主要包括花粉、蝴蝶翅膀和树叶等几大类,采用硬模板制备金属氧化物目前以湿化学法(WCM)为主,也存在少量其他制备方法。

WCM简单高效,可实现较为完整结构的复制。其基本过程一般为:将生物模板浸入在含有金属前体的溶液中,在一定的实验条件下实现结构的精确复制,最后通过焙烧或刻蚀等方法将模板去除^[6]。整个制备过程较为简单,无需添加除沉淀剂以外的试剂。但值得注意的是,不同硬模板的物理化学性质各异,且不同金属离子的水解情况也有较大的差别,致使很难将复制过程进行特别明确的统一,也很难通过将硬模板与前体溶液进行简单混合获得较完整结构的复制,通常需要引入一定量的沉淀剂。

化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD)因可实现对复制产物厚度较为精确的调节,也被用于以硬模板制备金属氧化物^[31]。其中,CVD主要是通过目标氧化物前体在气相状态下反应,生成固态物质沉积在硬模板上实现复制。但由于阴影的作用(由孔结构引起的,内部孔道就像“阴影”处不能被沉积),不能对模板结构进行很好的复制,而二氧化硅因其可以在CVD下产生具有非凡流动性的二氧化硅主团簇,可以较完美地实现结构的复制^[38]。ALD则通过将气相前体脉冲交替地通入反应器,在硬模板上化学吸附、反应而实现结构复制。这种方法可对厚度进行调控,并可实现原子层次的厚度,且易于量产。此外,一些金属氧化物或分子筛可通过简单的涂层(coating)或层层自组装的方法(LBL)实现对复杂结构的复制,但这种方法往往需要对硬模板进行一定的功能化,如氨基化等^[39]。

1.2 软模板

与硬模板法只能得到与模板整体或部分结构类似的金属氧化物相比,软模板法在制备金属氧化物中具有独特的优势,大部分生物软模板的结构单元尺寸都在纳米或微米级别,并且能够实现纳米体系尺寸结构、性质和形状的控制,从而得到具有丰富形貌和结构的金属氧化物^[40]。以软模板制备金属氧化物的方法目前所见报道均为湿化学法^[41],即在金属氧化物的制备过程中,将软模板加入金属前体

溶液中,在一定条件下搅拌,烘干、焙烧进而得到具有特殊形貌,如纺锤状、哑铃状等的金属氧化物。目前已有诸多以软模板制备金属氧化物的报道,如表2所示,常见软模板主要包括多糖、微生物、蛋白质和氨基酸等,利用其制备的金属氧化物主要包括TiO₂、ZnO、CeO₂、Co₃O₄、Fe₃O₄和V₂O₅等,涉及花状及“甜甜圈”状等多种形貌和介孔、大孔等多种孔结构,其应用集中在与光催化相关的领域。

不同来源的软模板在制备过程中各具特点,如多糖类分子含有大量的羟基,这些基团易与金属阳离子键合,并进一步诱导金属氧化物的成核生长,获得如“甜甜圈”状等特殊形貌的纳米材料^[42]。此外,以多糖为生物模板合成金属氧化物的过程中大多以水为溶剂,有效避免了有机溶剂的使用^[43]。微生物模板则大多利用细胞表面聚合物的导向作用,合成具有丰富形貌及结构的氧化物材料^[44]。蛋白质固有的官能团能很好地络合金属前体,辅以其复杂的空间结构(分子骨架或分子内的空腔),可以合成特定尺寸的纳米材料^[45-47]。氨基酸分子直径较小,分子识别能力和自组装能力强,以氨基酸为模板所制备的纳米粒子大多粒径分布窄,且单分散性、界面性和稳定性好,可形成空心结构氧化物^[48-51]。虽然软模板在制备金属氧化物中具有诸多优势,但蛋白质、氨基酸等软模板所需分离提纯等工序较繁杂,限制了软模板法的工业化应用,且目前以软模板法制备金属氧化物仍缺乏精确控制金属氧化物微观形貌的普适方法和理论。

综上,无论是以硬模板还是软模板法制备金属氧化物,大多采用湿化学法,且通过调节前体、温度和pH等实验条件可实现不同形貌和孔结构金属氧化物的制备,但因所用模板结构特点、所含基团及对目标产物形貌和孔结构要求的不同,制备时实验条件重点控制的方向不同:硬模板法中要实现所得金属氧化物对模板的不同程度的复制(正向、反向及整体复制),需要通过改变实验条件调控前体与模板相互作用的位置;而软模板法在制备时主要考虑的是通过改变实验条件,控制软模板在溶液中呈现的空间结构或聚集状态。

2 生物模板在氧化物制备过程中的作用

自然界中的生物种类繁多,生物材料复杂多样,这些生物材料大到生物体,小到生物分子往往

表 1 以硬模板制备金属氧化物的部分报道

硬模板	金属氧化物	制备方法	应用
向日葵花粉 ^[6]	CoFe ₂ O ₄	LBL+SSG ^② (WCM)	— ^①
油菜花粉 ^[7]	PGs@(Ti-Zr)O ₄	WCM	蛋白质检测
百合花粉 ^[8]	TiO ₂ /C 或 SiO ₂ /C	WCM	光催化降解活性艳红 X-3B 染料
<i>A.trifida</i> 花粉 ^[9]	TiO ₂	WCM	光催化降解罗丹明 B 染料
油菜花粉 ^[10]	ZrO ₂	WCM	吸附刚果红染料
松花粉 ^[11]	MgFe ₂ O ₄ /γ-Fe ₂ O ₃	WCM	刚果红染料和二甲胺四环素药物的废水处理
<i>P. pterocarpum</i> 花粉 ^[12]	SnO ₂	WCM	— ^①
蒲公英花粉 ^[13]	CoFe ₂ O ₄	WCM	盐酸阿霉素药物释放
荷花花粉 ^[14]	MnO/C	WCM	锂离子电池
荷花花粉 ^[15]	WO ₃	WCM	NO 传感器
棕榈树花粉 ^[16]	ZnO	WCM	— ^①
向日葵花粉 ^[17]	赤铁矿/α-Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	LBL+SSG ^② (WCM)	— ^①
荷花花粉 ^[18]	NiO	WCM	NO ₂ 传感器
松树花粉 ^[19]	ZnAl-LDH/ZnCo ₂ O ₄	WCM	吸附刚果红并光催化降解
油菜花粉 ^[20]	TiO ₂	WCM	1,3-丁二烯加氢
向日葵花粉 ^[21]	ZrO ₂	WCM	储氢
荷花花粉 ^[22]	CeO ₂	WCM	光催化降解亚甲基蓝
油菜花粉 ^[23]	SnO ₂	SSG ^② (WCM)	气体传感器
油菜花粉 ^[24]	α-Fe ₂ O ₃ /C	WCM	气体传感器
向日葵花粉 ^[25]	Fe ₃ O ₄	LBL+SSG ^② (WCM)	— ^①
花/树的花粉 ^[26]	CaCO ₃ /CaHPO ₄	WCM	布洛芬药物释放
花粉 ^[27]	SO ₄ ²⁻ /M ₁ O _x -M ₂ O _y (M 为 Zr, Mo, Ti, Wo)	WCM	氯苯的硝化反应
蒲公英花粉 ^[28]	TiO ₂ (板钛矿)	SSG ^② (WCM)	光催化降解甲基蓝染料
油菜花粉 ^[29-30]	Cu/TiO ₂	SSG ^② (WCM)	光催化降解氯四环素
蝴蝶翅膀 ^[31]	SiO ₂	CVD	以获得光子结构和光催化为主
	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	ALD	
	Y ₂ O ₃ , TiO ₂ /SiO ₂ , ZnO, ZrO ₂ /TiO ₂ /SnO ₂ / Fe ₃ O ₄ /WO ₃ /Bi ₂ WO ₆ , BiVO ₄	WCM	
芭蕉叶 ^[32]	TiO ₂	WCM	光催化降解亚甲基蓝染料
甘蔗叶 ^[33]	TiO ₂	WCM	光催化降解罗丹明 6G
枫树叶 ^[34]	CeO ₂	WCM	染料废水净化
芳樟叶 ^[35]	MgO	WCM	除菌
香樟叶 ^[36]	N-ZnO	WCM	光催化降解亚甲基蓝
<i>A.vitifolia</i> Buch. 树叶 ^[37]	Pt/N-doped TiO ₂	SSG ^② (WCM)	光催化产氢

①文献中未提到具体应用；②溶胶凝胶法。

表 2 以软模板制备金属氧化物的部分报道

软模板	材料	结构特点	应用
细菌纤维素 ^[40]	ZnO	花朵状纳米颗粒	抗菌剂
纸浆 ^[41]	TiO ₂	纤维状, 大孔	光降解罗丹明 B
淀粉 ^[42-43]	ZnO	多个小球沉积形成“甜甜圈”状等	光催化降解苯酚
酵母细胞 ^[44]	TiO ₂	椭圆形多级有序介孔结构	光降解 COD
笼型去铁蛋白 ^[45]	Co ₃ O ₄	小尺寸、窄粒径分布颗粒(粒径 5nm±0.7nm)	—①
无害利斯特菌铁蛋白 ^[46]	Co ₃ O ₄	小尺寸纳米颗粒(平均粒径 5nm)	—①
Mms6 蛋白 ^[47]	Fe ₃ O ₄	球状纳米颗粒	—①
氨基酸 ^[48-51]	TiO ₂	10~15nm 立方块, 大孔径纳米棒, 花球状纳米颗粒	光降解亚甲基蓝、布洛芬、萘酚蓝黑、甲基橙
天冬氨酸 ^[52]	TiO ₂	介孔纳米球	葡萄糖脱水制糠醛
氨基酸 ^[53-54]	TiO ₂	介孔纳米球	Li 离子、Na 离子电池
甘氨酸 ^[55]	TiO ₂	介孔空心纳米球	光致发光

①文献中未提到具体应用。

具有丰富的结构, 因此, 采用生物模板法可以合成非常多具有特殊空间结构的材料, 其结构复杂程度甚至超出了物理或化学法目前可以达到的程度。随着生物模板法研究的不断深入, 氧化物形成机制的认识也不断深入。已有研究表明其形成过程大多遵循“吸附(络合)-成核-生长-组装”这一连串步骤^[5,26,56-57]。生物模板在这一过程中扮演着重要的角色, 它们所发挥的作用主要包括表面吸附、空间限域、导向作用。

2.1 表面吸附作用

生物模板的表面吸附作用是指金属氧化物在合成过程中, 生物模板表面种类繁多的基团对金属氧化物的前体进行物理吸附或化学吸附(主导), 进而达到复制生物模板空间结构的效果。表面吸附涉及到界面的问题, 即不溶的生物材料表面与金属离子的相互作用, 因此表面吸附作用主要发生在生物硬模板合成金属氧化物的过程中。生物材料表面含有大量的基团, 如羟基、羧基、氨基、硝基等, 这些基团往往是材料前体(阳离子)的吸附位点。当前体扩散到生物模板的表面时, 与其表面的基团发生作用并被吸附, 从而形成成核位点; 前体不断地扩散到成核位点, 成核位点生长; 进而在生物模板表面进行组装, 覆盖于生物材料表面, 达到复制生物模板结构的目的^[8,10]。Erdogan 等^[9]以花粉为模板合成了 TiO₂ 微球: Ti 前体通过缩合和水解反应被锚定在花粉模板的表面。通过调节前体溶液的组成或醇解反应的时间可以控制金属醇盐的沉积量及 TiO₂ 覆盖层的厚度。在 TiO₂ 覆盖层形成后保留了生物模板的大部分原始形状和尺寸。Goodwin 等^[6]通过表

面溶胶-凝胶沉积逐层组装法, 复制向日葵花粉的三维结构合成了 CoFe₂O₄。涂覆在花粉颗粒表面上的 Co²⁺ 和 Fe³⁺ 在花粉外壁上被均匀地吸附, 形成 Co-Fe-O 沉积, 并认为这是花粉表面上均匀分布的羟基与钴和铁醇盐作用的结果。本文作者课题组^[20]也以花粉为模板, 合成了一种具有 3D 分级多孔的 TiO₂, 研究表明花粉在含有 Ti³⁺ 溶液中, 花粉表面的 C=O、NH 及 C-N 伸缩振动峰出现了一定的红移, 这说明了 Ti³⁺ 与花粉表面的一些基团相互作用, 使得 Ti³⁺ 在花粉表明成核、生长、最后复制了花粉的多级孔结构。

此外, 对生物模板的复杂表面进行一定程度的修饰, 使其表面性质趋于一致, 能有效提升生物模板的普适性。如 Fang 等^[58]通过表面功能化(氨基化)和表面沉积(薄纳米晶金属)来保留生物模板的形貌特征, 合成了具有 3D 形貌的 CuO 等材料, 提供了一种消除生物模板表面差异, 广泛复制生物材料空间结构的方法。Meyer 等^[59]让 SiO₂ 在细胞内部和细胞表面上成核并生长以形成 Si-RBC 复合材料, 这种简便的修饰方法不仅可以用于生物结构的保存和分析, 还为使用其他细胞为模板设计与合成各种功能材料提供前所未有的途径。

2.2 空间限域作用

生物模板的限域作用是指金属氧化物在合成过程中, 生物材料内部的孔隙对金属氧化物生长进行限制, 进而影响所得金属氧化物的形貌和孔结构, 因此起到空间限域作用的主要是生物硬模板。生物模板内部的孔隙组成大多较复杂, 不仅含有微孔、介孔和大孔, 而且孔隙分布可能是有规律的, 也可

能是无规则的。通过控制反应体系的 pH、温度和前体的浓度等因素，利用生物模板的限域作用，可以实现对模板不同形式的复制。如图 2 所示，这 3 种不同形式的复制分别是^[5]：①反向复制，即前体充满生物模板的空隙，复制其空隙结构，得到实心的材料 (B1)；②正向复制，即当前体涂覆在生物模板的空隙壁时，复制其内表面结构，得到空心的材料 (B2)；③整体复制，即前体渗透到模板中，复制其整体结构，得到与模板结构一致的材料 (B3)。其中反向复制及正向复制是对生物模板的部分复制，而整体复制是属于对生物模板的全部复制。

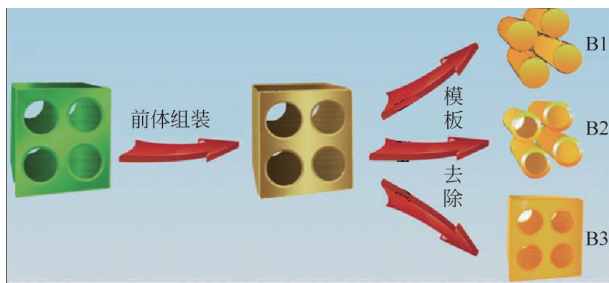


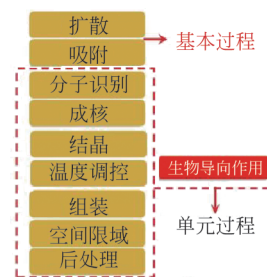
图 2 生物硬模板法不同的复制类型^[5]
B1—反向复制;B2—正向复制;B3—整体复制

在某些情况下，前体可对生物模板的空隙进行填充，利用生物模板内部孔洞的限域作用，复制生物模板特定的空间结构。如 Mille 等^[56]以蝴蝶翅膀为模板合成了具有 3D 螺旋结构的 SiO₂ 光子晶体。在合成过程中，SiO₂ 溶胶凝胶填充整个蝴蝶翅膀的空隙，在夹层结构的限域作用下，多余的 SiO₂ 通过毛细管从蝴蝶翅膀上排出，最后通过酸刻蚀除去有机材料之后，获得了反向复制的材料。Shin 等^[60]在不同 pH 的溶液中通过表面活性剂原位矿化的作用，在木材上合成了分级有序的 SiO₂ 材料，结果表明 pH 是控制原始结构的正向和反向复制的关键因素：在低 pH 下，硅酸渗透进入木材内部的多孔结构，覆盖于孔的表面而不堵塞孔隙，形成“分子涂覆”界面，样品在煅烧之后形成正向复制的 SiO₂ 材料；而在高 pH 下，硅酸比较快地水解，迅速填满木材内部的孔洞，形成了反向复制的 SiO₂ 材料。在某些特殊的情况下，生物软模板，尤其是具有复杂空间结构的大分子生物材料（如蛋白质），其也能起到空间限域的作用。Yamashita 课题组^[61]利用去铁蛋白壳层的空腔结构制备得到单分散的纳米 ZnO 粒子。

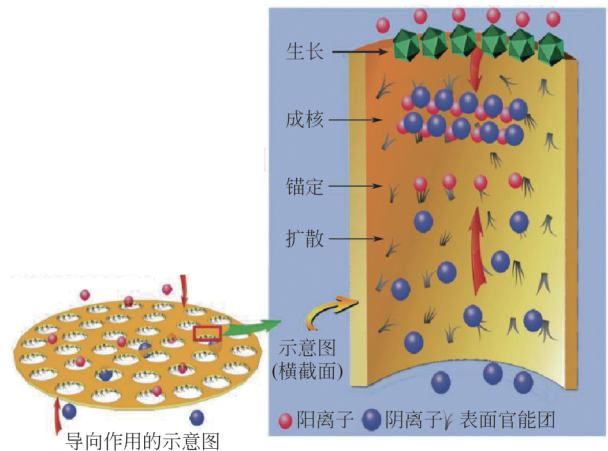
2.3 导向作用

生物模板的导向作用，是指模板所含的有机官能团（如羧基、羟基、氨基等）通过与无机前体配位络合，进而诱导其结晶，组装成具有特殊形貌的金属氧化物。如图 3 所示，有机官能团往往先通过配位作用锚定金属前体离子，继而参与并调控其“吸附-成核-生长-组装”的结晶过程，最后得到特定形貌的纳米材料。具体而言，有机官能团既可以吸附于纳米材料的特定晶面上，诱导其定向排列生长^[62]；有机组分也可以与无机组分杂化组装形成具有特定的纳米材料。前者多用来制备贵金属材料，后者多用来制备金属氧化物。一般而言，软模板主要发挥导向作用，以实现微观尺度上对生长尺度及方向的调控，制备出具有有机-无机杂化组分双重优势的纳米材料。

Ramakrishnan 等^[63]研究发现氨基酸及多肽分子可导向形成多种形貌纳米 Pt，其利用氨基酸片段 T7、S7 选择吸附在 Pt(100)和 Pt(111)晶面上，得到了立方体及四面体纳米 Pt。Sumerel 等^[64]发现硅蛋白可诱导形成不同晶态的纳米二氧化钛层，其利用钛前体与蛋白质组装形成无定形及部分结晶的二氧化钛。该项研究启发了以氨基酸^[65]、多肽或蛋



(a) 吸附-成核-生长-组装的过程



导向作用的示意图

(b) 有机官能团锚定前体离子

图 3 生物模板的导向作用^[5]

白质^[66]等为软模板的二氧化钛仿生矿化制备相关研究,且基于生物模板法的二氧化钛层具有优良的生物相容性,在酶催化^[67-68]领域取得了较好的研究成果。

值得注意的是,部分生物模板在制备过程中往往能发挥多重作用,得到形貌可调的纳米材料。因此,这类生物模板很难界定为单纯的硬或软模板,而是兼具了二者的性能优势。蛋壳膜是一类广泛使用的生物模板,其具有由角蛋白交联构成的网络骨架结构,可供无机前体沉积,是一种常见的硬模板。但在合成过程中,得益于蛋壳膜的表面官能团对不同金属离子的特定吸附,可以制备得到各类多孔型纳米金属氧化物,如 ZnO、NiO、CuO、Co₃O₄ 和 CeO₂^[69]。

2.4 其他作用

由于生物模板的多样性,在以其为模板合成金属氧化物的过程中可能会利用到它的其他特殊作用,比如离子交换、生物响应、选择性透等等。如 Li 等^[33]以绿叶为模板,合成了具有树叶结构的 TiO₂,其研究发现了 Ti³⁺与叶绿体内的 Mg²⁺通过离子交换的过程,完整地复制了类囊体的层状纳米结构,而溶胶-凝胶涂层则主要是起到了复制叶片静脉和角质层的多孔骨架结构。Meyer 等^[59]发现红细胞(RBCs)对一些化学试剂具有生物响应的作用,通过化学试剂的作用可以对 RBCs 进行形貌调控,获得4种不同的形态,即口腔状细胞、棘状细胞、球状细胞和盘状细胞,进而调控所获得的介孔材料的内部结构或孔隙率。

3 生物模板法应用于制备金属氧化物催化剂

催化剂的催化性能与其元素组成、几何电子结构和表面形态密切相关。天然生物为模板用于制备设计金属氧化物时,可提供多样性的结构,组成和表面形态。目前生物模板法所制备的氧化物材料已被报道应用于光催化^[5,29,33,70]、CO 氧化^[71-72]和1,3-丁二烯选择性加氢^[20]等催化反应中,并表现出优异的催化性能。采用生物模板所得到的金属氧化物在催化领域中的优势主要集中在3个方面,即能够实现特定元素的自掺杂、有效改善反应物的传质和提供多样性的表面形态。

3.1 掺杂元素

化学法中无机元素的掺杂往往是通过添加额外的化学试剂或后处理实现,这无疑增加了实验步骤

和成本,而特定生物模板里面含有的生物质成分对于催化剂的合成有着重要的影响,可以实现材料制备过程中的自掺杂。例如蛋白质、多糖和纤维素在氧化物制备过程中能够实现催化剂的 C、N 元素自掺杂。例如: Liu 和 Qian 等^[73-74]分别以萱草花粉和田园馨粟为生物模板制备出了具有多级孔结构的 N 元素自掺杂的 CeO₂ 催化剂,所得到的材料在光催化水解制氢中表现出优异的催化性能,分析原因是由于自身的 N 元素掺杂有效地改善了 CeO₂ 的氧空位,从而有利于其对可见光的吸收,最终提高了其光催化性能。Jiang 等^[20]通过将油菜花粉作为生物模板,成功地制备出了三维多孔结构 TiO₂ 载体,然后负载贵金属 Pd,与商业化 TiO₂ 做载体负载钯制备的催化剂相比,其对1,3-丁二烯加氢表现出更好的丁烯和1-丁烯选择性。这是由于采用油菜花粉制备出的 TiO₂ 能够实现 C、N 元素的自掺杂,从而改变催化剂本身的电子结构,增强了金属和载体之间的相互作用。此外,生物模板中残留的无机成分如 K、Ca、Na 等还能够充当催化剂助剂,亦有利于催化反应的进行。Kaplin 等^[71]通过将松树锯末作为生物模板成功制备出了二元 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 以及三元 CuO-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 催化剂。通过与采用化学模板 CTAB 制备的催化剂相比,表现出了优异的 CO 催化性能,因为锯末模板中残留的 Ca 和 K 离子会嵌入催化剂的晶格中,有助于催化剂中晶格氧的迁移,也会改变 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的比例,从而有效地提升其 CO 氧化性能。

3.2 改善传质性能

金属氧化物催化剂的催化性能往往与其传质有密切关系,一般来说,大比表面积有利于提供更多的活性位点;多孔以及多级层结构有助于增加反应物和催化剂的接触,这些都有利于提高催化剂的传质作用,从而增强催化性能。Liu 等^[75]通过使用鸡蛋白作为生物模板来合成 Bi₂WO₆ 催化剂,其光催化降解罗丹明 B 的催化效果要远远好于无生物模板合成的 Bi₂WO₆ 材料,是由于前者具有更大的比表面积和更丰富的多级孔结构,提供了更多的活性位点,从而有利于催化反应。Qian 等^[76]以豆芽作为生物模板制备出了三维多孔碳负载的 CeO₂ 量子点纳米结构催化剂,相比无生物模板的纳米粉末状或块状 CeO₂ 催化剂,该材料表现出优异的光催化性能和稳定性,其原因在于材料的多孔结构和高的比表面积,有利于反应物和催化剂的接触。Chen 等^[22]以莲花花粉作为生物模板,通过硝酸铈渗透来矿化

莲花花粉制备多孔 CeO_2 球体, 催化剂具有的大比表面积和多级孔径分布, 有效地增强了催化剂的表面氧活性, 因此所得 CeO_2 具有高效光催化活性, 在太阳光照射下即可高效催化降解亚甲基蓝。Su 等^[77]以脱脂棉纤维为生物模板来制备 TiO_2 , 很好地复制了原始棉纤维的中空纤维结构, 有效地增强了催化剂和亚甲基蓝之间的传质作用, 从而具有优异的光催化降解染料能力。

3.3 调控表面形貌

生物模板法制备的金属氧化物表面形态等性质对催化性能起着关键性的作用。相同元素组成和电子结构的金属氧化物, 当呈现不同的表面形态如球状、片状、管状, 花状和棒状等, 往往表现出不同的催化性能。例如 Zhang 等^[33]使用溶胶凝胶法以5种不同的植物叶子作为生物模板制备了形貌各异的 morph- TiO_2 , 所制备的 morph- TiO_2 成功复制了树叶的结构。相比于无生物模板的 n- TiO_2 , morph- TiO_2 的光催化能力都得到了大大的提升, 其光催化能力要远远高于 n- TiO_2 。其原因在于, 相比于 n- TiO_2 , 不同植物树叶作为生物模板得到的 morph- TiO_2 成功地复制了树叶的形貌结构, 拥有层状纳米结构。Kochkina 等^[78]使用浸渍法以木纤维为生物模板制备纤维状 TiO_2 材料并用于罗丹明 B 的光催化降解, 所得 TiO_2 材料成功地复制了生物模板的片状形态, 组成片状结构的长方形颗粒可以作为纳米天线, 更有效地吸收光量子, 从而有利于光催化, 对罗丹明 B 的光催化降解效果要远远好于商业 P25 (Degussa)。本文作者课题组^[72]也报道了利用甘氨酸作为软模板制备了三维多孔 CeO_2 , 通过简单调节制备条件, 可以制备出纺锤状、蝴蝶结状、哑铃状和棱柱状等不同表面形态的 CeO_2 材料, 不同形态的 CeO_2 其 CO 催化性能有很大的差异, 其中以甘氨酸作为生物软模板所制备的蝴蝶结状多孔 CeO_2 表现出了优异的 CO 催化氧化性能。

4 结语

生物模板法为金属氧化物的制备提供了一条简单、绿色、有效的合成路线, 采用该法可以制备很多具有特殊空间结构的材料, 其赋予金属氧化物特殊的空间结构以及实现元素自掺杂等方面的优势, 使得应用生物模板法所得的氧化物材料在催化领域显示了良好的应用前景。值得注意的是, 得益于千万年来大自然的进化, 基于生物模板法制备的材料往往具有更为精细多样的形貌结构, 这对催化反应

具有重要的意义, 而单一的硬模板或软模板有时无法满足上述要求。因此, 深入研究生物模板的作用机制, 发挥多项模板的协同作用, 根据具体催化反应的特点设计、制备出形貌、结构可调的纳米材料, 值得研究者们进行更深入地探索。此外, 目前以生物模板法所得的金属氧化物材料集中用于光催化领域, 其在工业催化方面的应用及其构效关系的探索将成为未来的研究重点。

参考文献

- [1] WHITE R J, LUQUE R, BUDARIN V L, et al. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(2): 481-494.
- [2] ZHOU H, FAN T, ZHANG D. Biotemplated materials for sustainable energy and environment: current status and challenges [J]. ChemSusChem, 2011, 4(10): 1344-1387.
- [3] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [4] YANG X Y, CHEN L H, LI Y, et al. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(2): 481-558.
- [5] ZAN G, WU Q. Biomimetic and bioinspired synthesis of nanomaterials/nanostructures[J]. Advanced Materials, 2016, 28(11): 2099-2147.
- [6] GOODWIN W B, SHIN D, SABO D, et al. Tunable multimodal adhesion of 3D, nanocrystalline CoFe_2O_4 pollen replicas[J]. Bioinspiration & Biomimetics, 2017, 12(6): 066009.
- [7] WANG J, LI J, WANG Y, et al. A novel double-component MOAC honeycomb composite with pollen grains as a template for phosphoproteomics research[J]. Talanta, 2016, 154: 141-149.
- [8] QIN L, LIU M, WU Y, et al. Bioinspired hollow and hierarchically porous MO_3 (M=Ti, Si)/carbon microellipsoids supported with Fe_2O_3 for heterogenous photochemical oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 50-60.
- [9] ERDOGAN D A, OZENSOY E. Hierarchical synthesis of corrugated photocatalytic TiO_2 microsphere architectures on natural pollen surfaces[J]. Applied Surface Science, 2017, 403: 159-167.
- [10] ZHAO J, GE S, LIU L, et al. Microwave solvothermal fabrication of zirconia hollow microspheres with different morphologies using pollen templates and their dye adsorption removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 57(1): 231-241.
- [11] LU L, LI J, YU J, et al. A hierarchically porous $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic microspheres for efficient removals of dye and pharmaceutical from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 524-534.
- [12] FAZIL A A, BHANU J U, AMUTHA A, et al. A facile bio-replicated synthesis of SnO_2 motifs with porous surface by using pollen grains of *Peltophorumpterocarpum* as a template[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 212: 91-99.
- [13] CAI B, ZHAO M, MA Y, et al. Bioinspired formation of 3D hierarchical CoFe_2O_4 porous microspheres for magnetic-controlled drug release[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(2): 1327-1333.
- [14] ZHU W, HUANG H, ZHANG W, et al. Synthesis of MnO/C composites derived from pollen template for advanced lithium-ion

- batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 152: 286–293.
- [15] WANG X X, TIAN K, LI H Y, et al. Bio-templated fabrication of hierarchically porous WO_3 microspheres from lotus pollens for NO gas sensing at low temperatures[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(37): 29428–29432.
- [16] AZIZI S, NAMVAR F, MOHAMAD R, et al. Facile biosynthesis and characterization of palm pollen stabilized ZnO nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2015, 148: 106–109.
- [17] GOMEZ I J, GOODWIN W B, SABO D, et al. Three-dimensional magnetite replicas of pollen particles with tailorable and predictable multimodal adhesion[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(3): 632–643.
- [18] TIAN K, WANG X X, LI H Y, et al. Lotus pollen derived 3-dimensional hierarchically porous NiO microspheres for NO_2 gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 227: 554–560.
- [19] YU J, LU L, LI J, et al. Biotemplated hierarchical porous structure of $\text{ZnAl-LDH}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ composites with enhanced adsorption and photocatalytic performance[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(16): 12797–12808.
- [20] JIANG X, LIU Y, HAO H, et al. Rape pollen-templated synthesis of C, N self-doped hierarchical TiO_2 for selective hydrogenation of 1,3-butadiene[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 6(1): 882–888.
- [21] YANG X, SONG X, WEI Y, et al. Synthesis of spinous ZrO_2 core-shell microspheres with good hydrogen storage properties by the pollen bio-temple route[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(12): 1075–1078.
- [22] QIAN J, CHEN Z, LIU C, et al. Improved visible-light-driven photocatalytic activity of CeO_2 microspheres obtained by using lotus flower pollen as biotemplate[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 25: 27–33.
- [23] SONG F, SU H, HAN J, et al. Bioinspired hierarchical tin oxide scaffolds for enhanced gas sensing properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(18): 10274–10281.
- [24] YANG F, SU H, ZHU Y, et al. Bioinspired synthesis and gas-sensing performance of porous hierarchical $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanocomposites[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(11): 873–876.
- [25] BRANDON GOODWIN W, GOMEZ I J, FANG Y, et al. Conversion of pollen particles into three-dimensional ceramic replicas tailored for multimodal adhesion[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(22): 4529–4536.
- [26] HALL S R, BOLGER H, MANN S. Morphosynthesis of complex inorganic forms using pollen grain templates[J]. *Chemical Communications*, 2003(22): 2784–2785.
- [27] WANG P C, YAO K, ZHU J, et al. Preparation, catalytic performance and theoretical study of porous sulfated binary metal oxides shell ($\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_1\text{O}_y\text{-M}_2\text{O}_z$) using pollen grain templates[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 39: 90–95.
- [28] HALL S R, SWINERD V M, NEWBY F N, et al. Fabrication of porous titania(brookite) microparticles with complex morphology by sol-gel replication of pollen grains[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(3): 598–600.
- [29] BU D, ZHUANG H. Synthesis, characterization, and photocatalytic studies of copper-doped TiO_2 hollow spheres using rape pollen as a novel biotemplate[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 29: 24–28.
- [30] BU D, ZHUANG H. Biotemplated synthesis of high specific surface area copper-doped hollow spherical titania and its photocatalytic research for degrading chlorotetracycline[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 677–685.
- [31] GU J, ZHANG W, SU H, et al. Morphology genetic materials templated from natural species[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(3): 464–478.
- [32] 马欢, 刘伟伟, 朱苏文, 等. 基于芭蕉叶分级结构的 TiO_2 材料的制备及其吸附-光催化性能的研究[J]. *化学学报*, 2012, 70(22): 2353–2358.
- MA H, LIU W W, ZHU S W, et al. Biotemplated hierarchical TiO_2 derived from banana leaf and its adsorption-photocatalytic performance[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(22): 2353–2358.
- [33] LI X, FAN T, ZHOU H, et al. Enhanced light-harvesting and photocatalytic properties in morph- TiO_2 from green-leaf biotemplates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(1): 45–56.
- [34] 陈丰, 陈志刚, 钱君超, 等. 以枫叶为模板合成分级多孔氧化铈材料及其催化性能[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(1): 69–73.
- CHEN F, CHEN Z G, QIAN J C, et al. Hierarchical porous ceria synthesized by maple leaf templates and its catalytic performance [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(1): 69–73.
- [35] YANG D, FAN T, ZHANG D, et al. Biotemplated hierarchical porous material: the positively charged leaf[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2013, 19(15): 4742–4747.
- [36] ZHOU H, FAN T, LI X, et al. Biomimetic photocatalyst system derived from the natural prototype in leaves for efficient visible-light-driven catalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(18): 2695–2703.
- [37] ZHOU H, LI X, FAN T, et al. Artificial inorganic leaves for efficient photochemical hydrogen production inspired by natural photosynthesis[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(9): 951–956.
- [38] COOK G, TIMMS P L, GÖLTNER-SPICKERMANN C. Exact replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2003, 42(5): 557–559.
- [39] YUAN W, YUAN P, LIU D, et al. *In situ* hydrothermal synthesis of a novel hierarchically porous TS-1/modified-diatomite composite for methylene blue (MB) removal by the synergistic effect of adsorption and photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 462: 191–199.
- [40] KOCHKINA N E, AGAFONOV A V, VINOGRADOV A V, et al. Photocatalytic activity of biomorphic TiO_2 fibers obtained by ultrasound-assisted impregnation of cellulose with titanium polyhydroxocomplexes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5148–5155.
- [41] DHANALAKSHMI A, PALANIMURUGAN A, NATARAJAN B. Enhanced antibacterial effect using carbohydrates biotemplate of ZnO nano thin films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 168: 191–200.
- [42] CARP O, TIRSOAGA A, JURCA B, et al. Biopolymer starch mediated synthetic route of multi-spheres and donut ZnO structures[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 285–293.
- [43] BOURY B, PLUMEJEAU S. Metal oxides and polysaccharides: an efficient hybrid association for materials chemistry[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 72–88.
- [44] HE W, CUI J, YUE Y, et al. High-performance TiO_2 from baker's yeast[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, 354(1): 109–115.
- [45] TSUKAMOTO R, IWAHORI K, MURAOKA M, et al. Synthesis of Co_2O_3 nanoparticles using the cage-shaped protein, apoferritin[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2005, 78(11): 2075–2081.
- [46] ALLEN M, WILLITS D, YOUNG M, et al. Constrained synthesis of cobalt oxide nanomaterials in the 12-subunit protein cage from

- listeria innocua[J]. Inorganic chemistry, 2008, 42(20): 6300–6305.
- [47] KASHYAP S, WOEHL T J, LIU X, et al. Nucleation of iron oxide nanoparticles mediated by mms6 protein *in situ*[J]. ACS Nano, 2014, 8(9): 9097–9106.
- [48] BAKRE P V, TILVE S G, GHOSH N N. Investigation of amino acids as templates for the sol–gel synthesis of mesoporous nano TiO₂ for photocatalysis[J]. Monatshefte für Chemie: Chemical Monthly, 2018, 149(1): 1–8.
- [49] EL-SHEIKH S M, KHEDR T M, AMERHAKKI, et al. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 173: 258–268.
- [50] CHANG Y, LIU X, CAI A, et al. Glycine-assisted synthesis of mesoporous TiO₂ nanostructures with improved photocatalytic activity[J]. Ceramics International, 2014, 40(9): 14765–14768.
- [51] TAO Y G, XU Y Q, PAN J, et al. Glycine assisted synthesis of flower-like TiO₂ hierarchical spheres and its application in photocatalysis[J]. Materials Science & Engineering B, 2012, 177(18): 1664–1671.
- [52] DE S, DUTTA S, PATRA A K, et al. Self-assembly of mesoporous TiO₂ nanospheres via aspartic acid templating pathway and its catalytic application for 5-hydroxymethyl-furfural synthesis[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(43): 17505–17510.
- [53] CHANG Y C, WANG Y X, LEE C Y, et al. Arginine-assisted formation of hierarchical TiO₂ microspheres for lithium-ion and sodium-ion battery applications[J]. ChemNanoMat, 2016, 2(12): 1092–1097.
- [54] DING S J, WANG Y M, HONG Z L, et al. Biomolecule-assisted route to prepare titania mesoporous hollow structures[J]. Chemistry, 2011, 17(41): 11535–11541.
- [55] DING S, HUANG F, MOU X, et al. Mesoporous hollow TiO₂ microspheres with enhanced photoluminescence prepared by a smart amino acid template[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(13): 4888–4892.
- [56] MILLE C, TYRODE E C, CORKERY R W. Inorganic chiral 3-D photonic crystals with bicontinuous gyroid structure replicated from butterfly wing scales[J]. Chemical Communications, 2011, 47(35): 9873–9875.
- [57] TAO X, DU J, YANG Y, et al. TiC nanorods derived from cotton fibers: chloride-assisted VLS growth, structure, and mechanical properties[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(11): 4422–4426.
- [58] FANG Y N, BERRIGAN J D, CAI Y, et al. Syntheses of nanostructured Cu- and Ni-based micro-assemblies with selectable 3-D hierarchical biogenic morphologies[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(4): 1305–1312.
- [59] MEYER K C, COKER E N, BOLINTINEANU D S, et al. Mechanically encoded cellular shapes for synthesis of anisotropic mesoporous particles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(38): 13138–13141.
- [60] SHIN Y, EXARHOS G J. Conversion of cellulose materials into nanostructured ceramics by biomineralization[J]. Cellulose, 2007, 14(3): 269–279.
- [61] SUZUMOTO Y, OKUDA M, YAMASHITA I. Fabrication of zinc oxide semiconductor nanoparticles in the apoferritin cavity[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(8): 4130–4134.
- [62] MANN S. Molecular recognition in biomineralization[J]. Nature, 1988, 332(6160): 119–124.
- [63] RAMAKRISHNAN S K, MARTIN M, CLOITRE T, et al. Insights on the facet specific adsorption of amino acids and peptides toward platinum[J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2013, 53(12): 3273–3279.
- [64] SUMEREL J L, YANG W, KISAILUS D, et al. Biocatalytically templated synthesis of titanium dioxide[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(25): 4804–4809.
- [65] JIANG Y, YANG D, ZHANG L, et al. Biomimetic synthesis of titania nanoparticles induced by protamine[J]. Dalton Transactions, 2008(31): 4165–4171.
- [66] KLEM M T, YOUNG M, DOUGLAS T. Biomimetic synthesis of β-TiO₂ inside a viral capsid[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(32): 3821–3823.
- [67] JIANG Y, SUN Q, JIANG Z, et al. The improved stability of enzyme encapsulated in biomimetic titania particles[J]. Materials Science and Engineering C, 2009, 29(1): 328–334.
- [68] SUN Q, JIANG Y, JIANG Z, et al. Green and efficient conversion of CO₂ to methanol by biomimetic coimmobilization of three dehydrogenases in protamine-templated titania[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(9): 4210–4215.
- [69] MALLAMPATI R, VALIYAVEETIL S. Biomimetic metal oxides for the extraction of nanoparticles from water[J]. Nanoscale, 2013, 5(8): 3395–3399.
- [70] NGUYEN T D, DINH C T, DO T O. Tailoring the assembly, interfaces, and porosity of nanostructures toward enhanced catalytic activity[J]. Chemical Communications, 2014, 51(4): 624–635.
- [71] KAPLIN I Y, LOKTEVA E S, GOLUBINA E V, et al. Sawdust as an effective biotemplate for the synthesis of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and CuO–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for total CO oxidation[J]. RSC Advances, 2017, 7(81): 51359–51372.
- [72] JIANG X, HUANG X, ZENG W, et al. Facile morphology control of 3D porous CeO₂ for CO oxidation [J]. RSC Advances, 2018, 8(38): 21658–21663.
- [73] LIU C, SUN H, QIAN J, et al. Biotemplating synthesis and photocatalytic activities of N-doped CeO₂ microcapsule tailored by hemerocallis pollen[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(10): 2741–2746.
- [74] QIAN J, ZHANG W, WANG Y, et al. Visible-light driven nitrogen-doped petal-morphological ceria nanosheets for water splitting[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 118–125.
- [75] LIU Y, LV H, HU J, et al. Synthesis and characterization of Bi₂WO₆ nanoplates using egg white as a biotemplate through sol-gel method[J]. Materials Letters, 2015, 139: 401–404.
- [76] QIAN J, CHEN Z, SUN H, et al. Enhanced photocatalytic H₂ production on three-dimensional porous CeO₂/carbon nanostructure [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 9691–9698.
- [77] ZHENG T, TIAN Z, SU B, et al. Facile method to prepare TiO₂ hollow fiber materials *via* replication of cotton fiber [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(3): 1391–1395.
- [78] KOCHKINA N, AGAFONOV A V, VINOGRADOV A V, et al. Photocatalytic activity of biomorphic TiO₂ fibres obtained by ultrasound-assisted impregnation of cellulose with titanium polyhydroxocomplexes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(6): 5148–5155.