

多孔氧化物材料制备与水处理功能研究进展



孟梅^{1,*}, 文星¹, 耿易航¹, 高康¹, 付新凯¹, 刘欢¹, 汤颖^{1,2}

¹ 西安石油大学陕西省油气田环境污染控制技术与储层保护重点实验室, 陕西西安 710065

² 西安石油大学油气田化学陕西省高校工程研究中心, 陕西西安 710065

摘要: 本文简单介绍了共沉淀法、溶胶-凝胶法、浸渍法和水热合成法制备多孔氧化物的原理和特点, 多孔材料作为一种由不同孔道组成的特殊结构的材料, 有着普通材料所不具备的大比表面积、较高的强度和孔隙率和可调控的孔径等特点, 利用不同的制备方法可以得到不同形貌或不同孔道结构的多孔金属氧化物, 此类氧化物以出色的化学稳定性和热稳定性在催化、吸附领域有着首屈一指的地位, 因此研究其制备方法有着重要意义; 本文详细对比了软模板法和硬模板法在制备多孔氧化物的原理和特点, 以常用的软硬模板为例, 概括了模板法制备的氧化物在水处理等各个领域的应用; 总结了植物模板法的特点和近年来以植物为模板制备的多孔氧化物在吸附、催化等方向的应用, 并展望了该种方法制备多孔氧化物的研究方向。

关键词: 多孔氧化物; 硬模板; 软模板; 植物模板

DOI: [10.57237/j.wjese.2023.02.005](https://doi.org/10.57237/j.wjese.2023.02.005)

Research Progress in Preparation and Water Treatment of Porous Oxide Materials

Meng Mei^{1,*}, Wen Xing¹, Geng Yihang¹, Gao Kang¹, Fu Xinkai¹, Liu Huan¹, Ying Tang^{1,2}

¹ Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China

² Shaanxi University Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China

Abstract: In this paper, the principles and characteristics of the preparation of porous oxides by coprecipitation method, sol-gel method, impregnation method and hydrothermal synthesis method were briefly introduced. As a material with special structure composed of different channels, porous materials have the characteristics of large specific surface area, high strength, porosity and adjustable pore size that ordinary materials do not have. Using different preparation methods, porous metal oxides with different morphologies or different channel structures can be obtained. Such oxides have a leading position in the field of catalysis and adsorption with excellent chemical stability and thermal stability. Therefore, it is of great significance to study its preparation methods. The principle and characteristics of soft template method and hard template method for preparing porous oxide are compared in detail. Taking the common soft and hard template as

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2023-YBGY-05); 2022年国家大学生创新创业训练计划项目 (202210705046).

*通信作者: 孟梅, zaizaistock@sina.com

收稿日期: 2023-02-12; 接受日期: 2023-04-27; 在线出版日期: 2023-05-25

<http://www.wjese.com>

an example, the application of oxide prepared by template method in various fields is summarized. The characteristics of plant template method and the application of porous oxides prepared with plants as templates in adsorption and catalysis in recent years were summarized, and the research direction of porous oxides prepared by this method was prospected.

Keywords: Porous Oxide; Hard Template; Soft Template; Plant Template

1 引言

多孔材料是一种由不同孔道组成的特殊结构的材料, 有着普通材料所不具备的大比表面积、较高的强度和孔隙率和可调控的孔径等特点。由国际纯化学及应用化学组织规定, 微孔材料指的是孔径小于 2nm 的材料, 孔径介于 2-50nm 的材料为介孔材料, 而孔径大于 50nm 的材料则为大孔材料。由于单一孔道的氧化物可能存在大孔材料无法作用于小分子反应、小孔材料无法作用于大分子反应且热稳定性差等不足, 因此多孔材料的合成也就成为科研工作者研究的热点。利用不同的制备方法可以得到不同形貌或不同孔道结构的多孔金属氧化物, 此类氧化物以出色的化学稳定性和热稳定性在催化、吸附领域有着首屈一指的地位, 因此研究其制备方法有着重要意义。本文介绍了近年来多孔金属氧化物的制备方法和研究现状。物理法和化学法可以有效的制备多孔氧化物。由于多孔氧化物结构复杂, 因此常用化学法制备多孔氧化物, 具体有共沉淀法、浸渍法、水热合成法、溶胶-凝胶法和模板法等。

2 共沉淀法

共沉淀法是一种较为传统的制备多孔氧化物的方法, 其原理是把沉淀剂加入含金属盐类的水溶液中, 通过控制反应条件生成水和氧化物或金属盐沉淀后再经过洗涤、过滤和焙烧等工序得到目标产物的过程。在此过程中温度、溶液的 pH 和搅拌速率都是影响多孔氧化物结构的因素。此方法的特点是对设备没有过高的要求且操作简单, 产物纯度高, 但该方法存在产物需要经过洗涤分离步骤, 造成大量废水产生。庄超[1]等以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 将尿素作为沉淀剂, 在温度为 170 ℃ 下搅拌、80 ℃ 下干燥, 最后在 N_2 氛围 900 ℃ 焙烧的条件下, 制备了摩尔比分别为 0.5 : 1、1 : 1、2 : 1、3 : 1 等四种复合钙铝氧化物脱氯剂, 通过系列表征考察了不同摩尔比制备的催化剂对重整生成油的脱氯性能。如图 1 所示, 四种不同曲线趋势基本相同, 符合 IUPAC [2] 规定的 IV 型曲线

且存在部分毛细凝聚, 表明四种样品孔结构都以介孔为主, 同时含有少量的微孔和大孔。文献中说明了由于 n (硝酸钙 : 硝酸镁) = 1:1 的脱氯剂的孔容和比表面积大于其它样品, 因此脱氯性能最佳, 可达 84%。

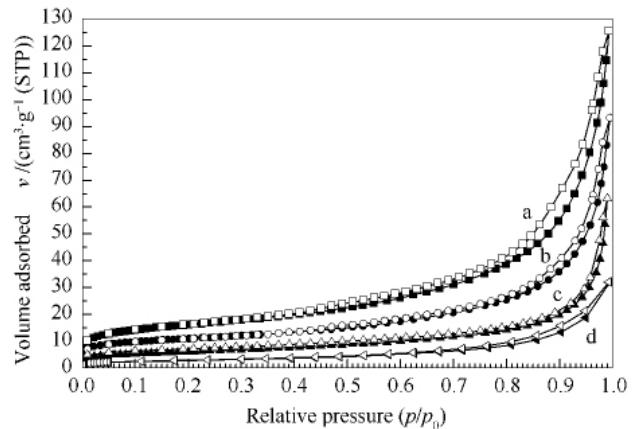


图 1 不同摩尔比制备的样品 N_2 吸附-脱附等温线

a:n (硝酸钙 : 硝酸镁) = 0.5:1; b:n (硝酸钙 : 硝酸镁) = 1:1
c:n (硝酸钙 : 硝酸镁) = 2:1; d:n (硝酸钙 : 硝酸镁) = 2:2

3 浸渍法

浸渍法制备多孔氧化物的基本步骤是在含有活性组分的金属盐溶液中加入载体充分浸泡一定时间, 将载体上的液体分离、干燥、焙烧后即得到目标产物。氧化镁、氧化铝、石棉和活性炭等是浸渍法制备多孔氧化物的常用载体。浸渍过程中载体、浸渍时间、温度和活性组分溶液浓度等影响着大孔道氧化物的催化效果。该方法可通过催化剂要求的导热率、比表面积、孔半径等物理特性选择合适的载体。节云峰[3]等人以聚氨酯泡沫为载体, 将聚乙烯醇溶液与镍粉混合, 加入泡沫浸渍后进行干燥焙烧等操作成功制备了多孔镍材料。由图 2 可知该材料的孔隙大小分为 2 类, 一种为 a 图所示的相互连通, 大小均一, 500 μm 左右的宏观孔隙。另一种是 b 图所示在孔隙壁上分布的微米级

别的孔隙。由于多孔铌的力学性能和密度与人体骨骼极为接近且其三维孔隙结构相互连通，因此该多孔材料在医学方面的应用有着巨大的潜力。

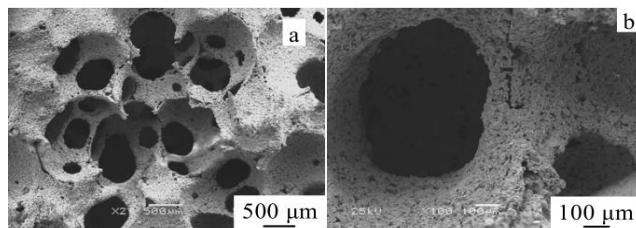


图 2 多孔铌的扫描电镜照片

4 水热合成法

水热合成法是在高温高压的密闭容器中将溶液和难溶物混合后通过控制反应条件使反应物产生变化形成纳米晶核的过程。水热合成法作为分子水平下的合成反应不仅有着较高的反应速率且可以得到结晶程度高、纯度高和分散性好的产物，是制备新型氧化物必不可少的方法。曹朝霞[4]等人在水热法的基础上制备了钙锰纤维前驱体，后经煅烧得到多孔状交联的 Ca_2MnO_4 氧化物。如图 3 孔径分布图表明该多孔氧化物的小孔孔径处于 30~40nm 之间，大孔孔径达到了 100~110 nm，很好的形成了多孔结构。研究结果表明，该多孔氧化物在 ORR 催化性能和催化稳定性上表现出较高的催化活性。易礼彬[5]等人使用水热法合成了片花状 LDHs，通过表征发现其形貌结构十分独特，在降解亚甲基蓝催化性能研究中表明，水热法制备的 LDHs 对亚甲基蓝有着良好的降解效果，降解率超过 95%。

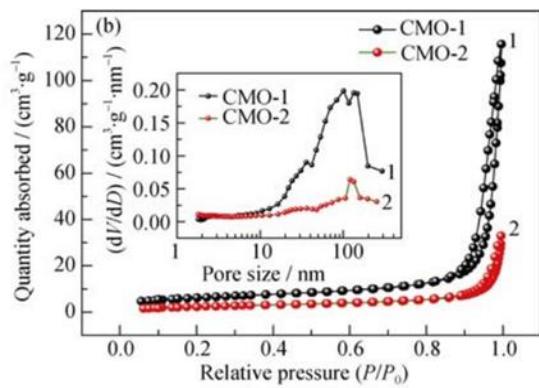


图 3 Ca-Mn-O 材料的等温吸脱附曲线和孔径分布图

5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法指的是金属无机物或有机物通过水解或

聚合反应后形成溶胶，再干燥处理形成凝胶最后热处理得到氧化物的方法。工艺操作简单、反应过程温度要求较低是该方法的主要特点。值得注意的是，在对氧化物进行热处理时须严格控制温度，否则可能对氧化物的孔结构、粒度分布和粒径大小产生一些不可逆的影响。童保云[6]等人采用溶胶-凝胶法在蒸馏水中溶入铝盐和镁盐并加入一定量的硝酸铜形成混合溶液，然后加入盐酸得到凝胶，最后在 550 ℃ 煅烧得到多孔氧化物。采用 BET 方程等到了孔径分布曲线（图 4），孔径分布曲线和不同 PEG 加入量的 N_2 吸附-脱附曲线表明，当加入的 PEG 适量时可以得到均匀的多孔网络结构。将复合材料用作香烟的过滤棒时，研究结果表明香烟中的 7 种有害成分的含量均有降低，而 HCN 和苯酚降低最为明显，降低百分比达到了 32.3% 和 31.1%，表现出良好的选择性降低效果。吴朵朵[7]等人以 PS 胶态晶体为模板采用溶胶-凝胶法，以乙醇、乙酸锌和去离子水为原料加入甲基四氨再经 500 ℃ 煅烧 1 h 得到多孔 ZnO 薄膜；多孔 TiO_2 薄膜则是在钛酸四丁酯和无水乙醇的溶液中加入浓盐酸形成溶胶，后经 500 ℃ 煅烧 3h 得到。多孔薄膜的 SEM 照片如图 5 所示，从图中可以清楚的看到多孔结构的形成，其中 ZnO 薄膜的平均孔径为 250nm，而 TiO_2 薄膜的平均孔径达到了 400nm。研究结果表明，PS 微球分散液浓度对 RhB 的降解效果影响很大。 ZnO 薄膜和 TiO_2 薄膜在分散浓度分别为 0.100% 和 0.025% 时的性能最佳，并且 ZnO 薄膜的效果更优于 TiO_2 薄膜。

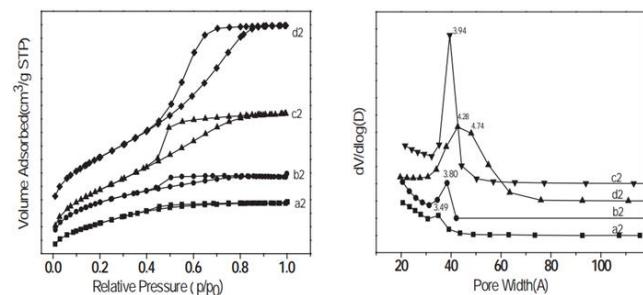


图 4 不同 PEG (600) 加入量的 N_2 等温吸附-脱附与孔径分布曲线

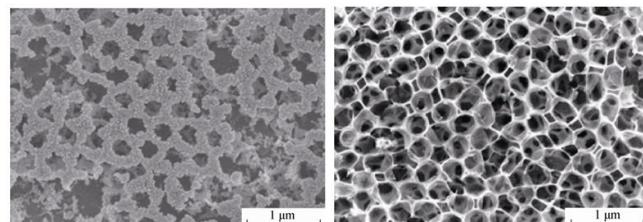


图 5 多孔 ZnO 薄膜和 TiO_2 薄膜的 SEM 照片

6 模板法

6.1 模板法简介

模板法合成多孔氧化物的一种重要且应用广泛的方法。其原理是在一定条件下将原材料沉积到具有成本低、形貌易控制和特殊结构特点的模板物质的表面

或孔内后通过物理方法将模板移出,便可以得到与模板相近的尺寸和形貌的目标产物。与其他制备多孔氧化物的普通方法相比,模板法最大的特点是无论是在气相、液相还是固相,都可以将反应材料的结构、大小有效控制。按模板性质可将模板法分为硬模板法和软模板法[8],二者主要对比见表1:

表1 硬模板法与软模板法的对比

分类	硬模板	软模板
1 原理	模板剂的孔道被前驱体充满后,在孔道中创造出新的固体物质,除去骨架后得到与原来结构相反的多孔结构。	将模板剂添加到合成混合液中,被目标物质包裹形成固体,除去模板剂后,在模板的原有空间形成孔道。
2 特点	(1) 稳定性较高和良好可以很好的控制纳米材料的大小和形貌; (2) 模板易去除。	(1) 具有多种形态; (2) 构筑模板过程简捷。
3 常用模板	金属、金属氧化物、介孔硅、聚合物微球和碳材料等。	表面活性剂和微乳状液等。

6.2 硬模板法

硬模板法是模板法中重要的一种方法,该方法最早出现与1996年,韩国学者在氧化硅模板中加入了铂盐溶液,去除氧化硅模板后成功得到了介孔铂纳米管。至此,人们打开了制备多孔氧化物的新世界。硬模板主要指共价键作为分子内作用力来维持特殊形态的某些模板。不同的硬模板在制备特殊材料时都有其独特的作用。由表1可知目前国内外常用的硬模板有金属、金属氧化物、聚合物微球、介孔硅和碳材料等。

金属和金属氧化物作为硬模板在制备纳米材料方面有着广泛的用途,Sun Y G [9]等介绍了一种以贵金属为固体模板浸渍于盐溶液反应生成空心金属纳米结构的一般方法,该方法操作简单,易实现大规模生产且可以通过改变模板去调整纳米材料的孔径和壁厚,因此制备的材料可被用于各个领域,如由金或银等贵金属制成的纳米结构可用于制造质子装置和量热传感器,或者作为近红外吸收剂来控制药物从聚合物基体中的释放。

介孔硅是所有硬模板中最为常用的模板,其在制备具有介孔结构的金属氧化物方面更是有其独特的作用。主要原因在于介孔硅的孔道有序性高、介孔框架稳定、不易与金属氧化物发生反应、可以为多孔氧化物提供预成型的介孔结构[10]。Laha [11]等将介孔 SiO_2 作为硬模板,以水玻璃和 P123 为原料,采用氯盐溶液为前驱体,通过干燥焙烧等工序去除 SiO_2 模板,制备了高度有序的介孔 CeO_2 ,研究表明在水热环境下该材料具有良好的稳定性。

聚合物微球以其低成本和制备方法便捷等优点被科研工作者作为合成特殊材料的常用硬模板。PS 微球

便是其中的代表,Kato [12]等将 PS 微球作为硬模板,结合溶胶-凝胶法,合成了介孔状的空心 SiO_2 球。首先,Kato 等人将定量的 PS 微球、CTAB 和氨水混合于水溶液中,随后加入 TEOS (硅酸四乙酯)。在 CTAB 的作用下会形成介孔状 SiO_2 。通过高温焙烧除去 PS 微球模板和 CTAB 后,便得到了介孔状的空心 SiO_2 球。

近年来,有序介孔碳材料(OMC)也引起了广泛的关注。OMCs 易处理、低成本且具有良好的疏水性、耐腐蚀性、机械稳定性、导电性、热稳定性、化学稳定性以及高度活跃的多孔表面和大孔隙体积,使其在催化、生物医学、药物研究、传感器以及太阳能电池制造等领域有着不同程度的应用[13]。Banerjee Rumeli [14]等采用硬模板法一步合成金/有序介孔碳(Au/OMC)复合材料并研究了其对甲醇的催化氧化性能。结果表明:以 Au/OMC 作为催化过程中的催化剂在碱性介质中的性能更加优越,对活性表面积上的中间一氧化碳的积累有更好的耐受性。然而,使用硬模板法制备介孔氧化物也存在着一定的局限性,如果没有足够的前驱体进入模板剂孔道,那么在去除硬模板骨架时可能发生孔道坍塌现象,以至于无法成功合成多孔氧化物,只能得到纳米线或纳米颗粒[15]。因此,在制备过程中要严格控制前驱体的用量。

6.3 软模板法

软模板一般是指溶液里自动聚集形成的组合体,表面活性剂如 CTAB 和微乳液是应用最为广泛的软模板。相对于硬模板法,软模板法的制备条件温和且模板构筑过程简单,因此该方法也常被用于合成多孔氧化物。

CTAB 形成的聚集体易调控, 所以该物质作为软模板是制备多孔氧化物的最常用的表面活性剂之一。王丽霞[16]将正硅酸乙酯作为硅源, 分别以 CTAB、壳聚糖和 CTAB-壳聚糖作为模板合成了微孔-介孔二氧化硅, 研究了不同模板对微孔-介孔二氧化硅的影响规律。结合系列表征得出: 增加 CTAB 含量的有助于提高介孔含量和增强孔的有序性。壳聚糖浓度的增加使得微孔-介孔二氧化硅的孔体积和比表面积增加, 但微孔含量会降低。而壳聚糖-CTAB 复合模板制备的微孔-介孔二氧化硅的比表面积、介孔含量和孔体积都比较高。

微乳液最早是由美国科学家 Schulamn [17]提出来的, 按结构可将微乳液分为水包油型 (O/W 型)、油包水型 (W/O 型) 和油水双连续型。Zoldesi [18]等以 O/W 微乳液为模板成功制备了单分散二氧化硅球。首先制备了 O/W 乳液, 随即加入 TEOS, 与乳液反应生成 SiO_2 , 最后通过干燥等处理得到了中空结构的 SiO_2 微球。Zheng [19]等以 HIPE 乳液为软模板, 加入 CTAB 对 GO 进行改性作为稳定剂, 高温煅烧除去模板后得到了改性的三维大孔石墨烯。倪良[20]等利用 W/O 乳状液模板技术并以高锰酸钾和偏重亚硫酸钠为原料合成了高纯度、高反应活性和形状规整的纳米 MnO_2 微球, 证实了纳米氧化物微球可以由乳状液作为模板合成。

软模板法虽然在制备特殊材料方面有不可取代的地位, 但该方法本身不足也是显而易见的。例如, 在制备介孔金属氧化物去除模板骨架后, 材料的介孔结构可能会出现坍塌现象。另外软模板的孔壁是无定型的, 这就导致它在各方面的应用会受很大限制。

在某些情况下, 使用将软模板法和硬模板法相结合的双模板法可以更好的制备多孔氧化物。以大孔-介孔材料的制备为例, 利用微乳液或表面活性剂为软模板等创造大孔结构, 聚合物作为硬模板创造介孔材料, 最后通过焙烧或萃取的方式去除大孔模板, 即可得到大孔-介孔材料。Jiang [21]等分别以 CTAB 为软模板提供大孔结构, 聚甲基丙烯酸甲酯为硬模板提供介孔结构, 将硝酸沛作为前驱物, 柠檬酸作为络合剂结合溶胶-凝胶法成功制备了具有大孔-介孔结构的 CeO_2 。

6.4 植物模板法

由表 1 可知, 硬模板和软模板虽然都可以起到增大氧化物比表面积的作用, 但也都有其不可忽视的缺陷, 而相较这两类模板, 植物模板种类繁多、来源广泛、价格低廉、绿色环保且具有丰富的孔结构使其成

为国内外学者合成多孔氧化物的首要选择。植物模板法是由植物模板引导金属盐离子或金属离子在植物模板中生长, 使金属氧化物具备植物模板的某种结构和功能。目前荷叶[22]、木材[23]、棉花[24]等植物模板已被科研工作者用来合成各种功能型材料。

大自然有着丰富的植物系统, 其中不同的植物有着不同的结构和形态, 但通过学者的不断探究发现这些不同的植物都表现出一种天然、多维度和多尺度的分级结构构造。这种结构使得植物模板比其它模板有着更高的无机盐承载能力, 也使得植物模板成为近年来最有潜力的生物模板。

王敏[25]等以秸秆为模板并采用溶胶-凝胶法合成了 xRS-Si-BiVO₄ 光催化材料, 与纯 BiVO₄ 样品相比使用秸秆模板制备的催化剂有着更大的比表面积且在对甲基橙的脱色实验中有着更好的效果, 脱色率达 93%。棉花由于含有较高的植物纤维, 故其被广泛应用于纤维状多孔氧化物的制备中。Tong [26]等以棉花为模板结合浸渍法合成了具有棉花纤维的生物形态的 Al_2O_3 , 首次实现将 Ag 纳米颗粒组装于纳米孔内。藻类也是制备多孔氧化物的良好模板。陈志刚[27]等以硅藻为模板结合浸渍法制备了多孔 TiO_2 胶囊用于可见光催化降解亚甲基蓝有着良好的效果。

近年来, 以植物作为模板制备的金属氧化物在吸附、催化等领域有着广泛的应用。胡晓辉[28]等将豆杆作为模板, 采用浸渍法制备了生物遗态氧化锌, 其表现出良好的结晶度以及形成了特殊的杆状的分层结构。该样品对 Pb^{2+} 吸附效果远超普通氧化锌试剂, 仅 0.03g 生物遗态氧化锌对体积为 50mL、浓度为 50mg/L 的 Pb^{2+} 溶液的去除率达 96.6%。聂敏芳[29]等以紫茎泽兰的叶和茎为模板, 制备的 C/TiO₂ 复合吸附剂。结果表明: 该吸附剂很好地保留了紫茎泽兰的孔道结构, 通过对质量分数为 0.5×10^{-4} 的苯酚的吸附发现, 以紫茎泽兰的叶为模板制备的吸附剂效果高于以紫茎泽兰的茎为模板制备的吸附剂, 吸附率高达 97.8%。该研究不仅将有害的外来入侵物种紫茎泽兰合成为有利的吸附剂, 且将其用于吸附苯酚表现出良好的吸附效果, 达到了治理水体污染的目的。朱保昆[30]等同样以紫茎泽兰的茎为模板制备了具有高比表面积、多级结构的复合多孔材料并将其用于对卷烟的烟气吸附中。结果表明: 该吸附剂可以有效减少 7 种烟气种所含的有害成分, 其中对苯酚、巴豆醛和氨的吸附效果最为明显。同时通过利用中式卷烟风格感官评价方法得出: 在滤棒中添加该种多孔材料可以降低卷烟的刺激性与干燥感。

Kochkina [31]等以木纤维为植物模板, 采用浸渍法制备了具有纤维状 TiO_2 催化材料并对罗丹明 B 进行光催化降解, 结果显示: 该催化剂对罗丹明 B 的光催化降解率高于商用 P25。Qian [32]等以莲花花粉做为植物模板合成了类花粉形貌的 CeO_2 催化剂, 通过一系列表征显示, 该催化剂具有较高的比表面积。在光照条件下将其用于催化降解亚甲基蓝, 反应 120min 后, 对亚甲基蓝的去除率超过 80%。李妍慧[33]将花粉作为模板, 采用共沉淀法制备了 $MnNiO_3/MnNi_2O_4$ 复合氧化物, 通过与无花粉模板的样品对比发现, 花粉模板可以提高催化剂的催化性能且在 450 ℃下催化性能最好。

7 总结与展望

显然, 在合成多孔金属氧化物的方法中, 植物模板法具有方便快捷、绿色无害的优势, 因此此法在吸附催化等领域有着不可估量的潜力。但是该方法也有着一定的缺陷: 很多纯植物模板制备出来的催化剂必须通过物理或化学的方法进行改性才有一定的应用价值。所以如何寻找最优的改性方法使该方法制备的多孔氧化物更有现实意义是未来人们研究的重中之重。

参考文献

- [1] 庄超, 宁建梅, 李艺, 杨丽霞, 刘道胜, 张磊, 桂建舟. 多孔复合钙铝氧化物的制备、表征及在重整生成油中的脱氯应用[J]. 燃料化学学报, 2015, 43 (6): 740-746.
- [2] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2013, 57 (4): 603-619.
- [3] 节云峰, 邹俭鹏, 阮建明. 泡沫浸渍法制备的多孔铌基生物材料及性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39 (11): 2015-2017.
- [4] 曹朝霞, 丁延敏, 王志超, 毛新欣, 尹艳红, 杨书廷. 纤维状多孔钙锰氧化物制备及其氧还原反应电催化活性 [J]. 无机材料学报, 2017, 32 (5): 535-542.
- [5] 易礼彬. 花状锌铬层状双金属氢氧化物的制备及其光催化性能的研究 [J]. 材料科学, 2020, 10 (7): 8.
- [6] 童保云, 陈开波, 李村, 孔俊, 勾萍, 何庆. 金属掺杂多孔氧化物选择性降低卷烟烟气 HCN 和苯酚研究 [J]. 中国烟草学报, 2014, 20 (1): 9-14.
- [7] 吴朵朵, 鲍艳, 马建中, 田万乐. 多孔金属氧化物半导体薄膜的制备及光催化性能 [J]. 硅酸盐学报, 2016, 44 (5): 720-725.
- [8] Liu Y, Goebel J, Yin Y. Tempiated synthesis of nanostructured materials [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42 (7): 2610-2653.
- [9] Sun YG, Mayers BT, Xia YN. Template-engaged replacement reaction: a one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors. Nano Letters, 2002, 2: 481-485.
- [10] 王文贞, 韩筝, 安霞, 谢鲜梅. 硬模板法合成介孔金属氧化物的研究进展 [J]. 应用化工, 2016, 45 (6): 1134-1139.
- [11] S. C. Laha, R. Ryoo. Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates [J]. Chemical Communications 9 (17): 2138-2139.
- [12] Kato N, Ishii T, Koumoto S. Synthesis of monodisperse mesoporous silica hollow microcapsules and their release of loaded materials [J]. Langmuir, 2010, 26 (17): 14334-14344.
- [13] Wang J, Zhao Q, Hou H, Wu Y, Yu W, Ji X, Shao L. Nickel Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Honeycomb-Like Carbon Frameworks for Effective Methanol Oxidation. RSC Adv. 2017, 7, 14152-14158.
- [14] Banerjee Rumeli, Ghosh Debojit, Satra Jit, Ghosh Abhisek Brata, Singha Debdas, Nandi Mahasweta, Biswas Papu. One Step Synthesis of a Gold/Ordered Mesoporous Carbon Composite Using a Hard Template Method for Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Colorimetric Determination of Glutathione [J]. ACS omega, 2019, 4 (15): 16360-16371.
- [15] 张泽忠, 王达锐, 张颖, 阎子峰. 苯基及甲基改性的介孔 SBA-15 的合成及应用 [J]. 石油学报 (石油加工), 2012, 28 (S1): 60-65.
- [16] 王丽霞. 壳聚糖-CTAB 复合模板法制备微孔—介孔二氧化硅 [D]. 天津大学, 2007.
- [17] Schulman J H, Stoeckenius W, Prince L M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1959, 63 (10): 1677-1680.
- [18] Zoldesi C I, Imhof A. Synthesis of Monodisperse Colloidal Spheres, Capsules and Microballoons by Emulsion Templating [J]. Adv Mater, 2005, 17 (23): 924-928.
- [19] Zheng Z, Zheng X, Wang H, et al. Macroporous Graphene Oxide-Polymer Composite Prepared through Pickering High Internal Phase Emulsions [J]. Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (16): 7974-7982.
- [20] 倪良, 张莉, 王学宝. W/O 乳状液模板法制备纳米 MnO_2 微球 [J]. 无机材料学报, 2007 (1): 167-169.

- [21] Haiyan JIANG, Hongxing DAI, Xue MENG, Lei ZHANG, Jiguang DENG, Kemeng JI. Morphology-Dependent Photocatalytic Performance of Monoclinic BiVO_4 for Methyl Orange Degradation under Visible-Light Irradiation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32 (6): 939-949.
- [22] Wang T, Chang L, Hatton B, et al. Preparation and hydrophobicity of biomorphic ZnO/carbon based on a lotus-leaf template [J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 43: 310-316.
- [23] Guerrero M B, Maqueda L A P, Jiménez P E S, et al. Characterization of thermally stable gammaalumina fibres biomimicking sisal [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 185 (1): 167-178.
- [24] Huang J J, Wang C C, Jin L T, Chen F, Chen Z G. Synthesis of biomorphic hierarchical CeO_2 microtube with enhanced catalytic activity [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2017 (03): 578-583.
- [25] 王敏, 牛超, 黄佳丽, 车寅生, 郑浩岩, 杨长秀. 以水稻秸秆为模板和硅源制备 Si-BiVO_4 的机制及其光催化性能[J]. 中国有色金属报, 2015, 25 (2): 440-448.
- [26] Fan T, Li X, Ding J, Zhang D, Guo Q. Synthesis of biomorphic Al_2O_3 based on natural plant templates and assembly of ag nanoparticles controlled within the nanopores. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 108 (1-3): 204-212.
- [27] 陈志刚, 张玉珠, 钱君超, 王盟盟, 陆秋月. 以硅藻为模板合成 TiO_2 微胶囊及其可见光催化性能 [J]. 机械工程材料, 2015, 39 (6): 48-52.
- [28] 胡晓辉. 以植物为模板生物遗态金属氧化物的制备及吸附性能研究 [D]. 燕山大学, 2017.
- [29] 聂敏芳, 张天栋, 周林宗, 刘晓敏, 杜宇, 段德良, 李琼华, 闫智英. 以紫茎泽兰为模板制备的 C/TiO_2 复合材料对苯酚吸附性能的研究 [J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2017, 26 (2): 112-116.
- [30] 朱保昆, 王猛, 陶鹰, 杨乾栩, 张天栋. 植物模板法多孔材料的制备及在卷烟中的应用 [J]. 食品工业, 2018, 39 (1): 55-59.
- [31] Kochkina N, Agafonov A V, Vinogradov A V, et al. Photocatalytic activity of biomorphic TiO_2 fibres obtained by ultrasound-assisted impregnation of cellulose with titanium polyhydroxocomplexes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5 (6): 5148-5155.
- [32] Qian Jun Chao, Chen Zhi Gang, Liu Cheng Bao, 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.
- [33] 李妍慧. 生物模板法合成氧化物催化剂及其氧气还原/析出性能 [D]. 北京化工大学, 2016.