

利用竹叶模板合成分级多孔 CeO_2 材料及其性能

王 炜^{1,2}, 陈志刚^{1,2,3,4}, 陈 丰^{1,2}, 王太斌^{1,2}

- (1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013; 2. 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100;
3. 苏州科技学院 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州 215011;
4. 苏州科技学院 化学与生物工程学院, 苏州 215011)

摘 要: 以经过预处理的竹叶为模板合成具有仿生形态的 CeO_2 材料, 研究竹叶与硝酸铈质量比(M_{TC})及反应温度对沉积效果的影响。利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、 N_2 吸脱附等测试手段对样品进行表征。结果表明: 当 M_{TC} 为 1:1 时, 在 70 °C 下反应所得 CeO_2 材料具有精确的分级多孔结构, 而六次亚甲基四胺(HMT)作为沉淀剂能促使 CeO_2 前驱体颗粒在模板表面的预组装。采用催化剂量为 0.2 g 所合成的氧化铈材料对浓度为 20 mg/L 的 100 mL 酸性品红溶液进行脱色试验, 在反应 120 min 后, 其脱色率可达 95% 以上。

关键词: 仿生形态; 分级多孔; 氧化铈; 脱色

中图分类号: O611.4; O614.33

文献标志码: A

Synthesis of hierarchical porous ceria templated from bamboo leaves and their catalytic performance

WANG Wei^{1,2}, CHEN Zhi-gang^{1,2,3,4}, CHEN Feng^{1,2}, WANG Tai-bin^{1,2}

- (1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
2. State Key Laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100, China;
3. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China;
4. School of Chemistry and Biochemistry, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract: Biomorphic ceria materials were prepared using bamboo leaves as template. The effects of mass ratio of bamboo leaves to cerium nitrate and reaction temperature were investigated. Fourier transfer infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM) and N_2 adsorption-desorption were used to characterize the sample. The results indicate that when the mass ratio of bamboo leaves to cerium nitrate is 1:1 and the reaction is carried out at 70 °C, the CeO_2 materials obtained have accurately hierarchical porous structure, and HMT as the precipitant can also promote CeO_2 precursor particles pre-assembled on the surface of template. The CeO_2 material synthesized with the catalyst amount of 0.2 g is used to decolorize 100 mL acid fuchsine solution with the fuchsine concentration of 20 mg/L. The decolorization rate is up to 95% after 120 min.

Key words: biomorphic; hierarchical porous; ceria; decolorization

CeO_2 是一种重要的稀土氧化物, 在现代高科技领域有着巨大的发展潜力。纳米化后的 CeO_2 具有独特

的性质, 具有一定分级孔结构的纳米化氧化铈比表面积较大和扩散能力较强, 其分级孔可以对反应物和产

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21071107, 51002016); 江苏省油气储运重点实验室项目基金资助项目(CY0901); 苏州市环境功能材料重点实验室资助项目(SZS201008); 苏州市工业支撑项目(SYG201029); 江苏省研究生科研创新计划资助项目(CX10B-256Z)

收稿日期: 2011-11-14; **修订日期:** 2012-03-20

通信作者: 陈志刚, 教授, 博士; 电话: 0511-85853315; E-mail: czg@ujs.edu.cn

物提供快速的传输通道。现有研究表明, CeO_2 具有独特的立方萤石结构和特有的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 变价活性, 使得其具有优越的储放氧功能及氧化还原能力, 因此, 常被作为催化材料应用于汽车尾气催化、有机废水降解等领域。而纳米 CeO_2 的物理化学性质往往与其多孔结构、晶体活性面具有很密切的关系。目前常用的传统工艺方法制备的材料普遍存在比表面积小、热稳定性差、机械强度低、化学稳定性差等缺陷, 因此, 合成具有规则孔道结构、特殊形貌的纳米 CeO_2 材料一直是众多研究者关注的课题。

多孔 CeO_2 具有较大的比表面积、相对集中的孔径分布、规则的孔道结构等特点, 在催化剂^[1-4]、传感器^[5]、电极材料^[6]等领域表现出广阔的应用前景。目前, 用于制备多孔 CeO_2 的常用方法之一为模板法, 常用的模板有碳纳米管^[7]、多孔二氧化硅^[8]、高分子聚合物^[9]、微孔中孔分子筛^[10]等。但上述模板大多为人工合成, 过程耗时耗能, 后续处理工序复杂, 并容易对环境造成污染; 同时, 受模板结构的限制, 合成的材料或是微米孔材料, 或是纳米孔材料, 极难获得分级结构的材料。

生物模板法是一种以天然生物材料为模板, 利用其独特结构来实现新型微纳米三维尺度的多孔无机功能材料仿生制备方法。迄今为止, 植物的叶^[11]和茎秆^[12-13]、动物的翅膀^[14]、生物多肽^[15]、微生物细菌^[16]等生物模板都被成功用于合成微纳米分级多孔结构无机功能材料, 通过复制这些生物所具有的独特结构, 赋予了这类特殊的功能材料在光电转换、化学催化、药物缓释等方面较常规材料更为优异的性能, 并在能源、化工、传感器制造以及生物医学等领域显示出诱人的应用前景^[17-19]。但由于稀土离子是重金属元素, 易被生物体排斥, 其与生物质的结合力极低, 难以通过生物模板法合成结构稳定的多孔材料, 其相关报道极少。

本文作者以禾本科箬竹竹叶为模板, 以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铈源, 通过对模板进行化学预处理, 并通过加入六次亚甲基四胺(HMT)利用沉积法得到具有仿生形貌的分级多孔 CeO_2 材料。利用 TEM、XRD、 N_2 吸脱附等技术对合成样品进行表征, 探讨竹叶与硝酸铈质量比(M_{TC})和反应温度对材料复制效果的影响, 研究材料对模拟酸性品红印染废水的催化降解作用。

1 实验

1.1 试验方法

1.1.1 模板的预处理

取新鲜的竹叶将其剪成 5 mm×10 mm 长条状, 超声清洗 30 min, 然后将其浸渍于 50 %乙醇水溶液中, 用盐酸调节溶液 pH 至 3, 活化处理 24 h, 叶片呈黄褐色后取出, 用去离子洗涤至中性, 放入烘箱中 35 °C 烘干备用。

1.1.2 样品制备

取适量 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 乙醇水溶液中 ($V(\text{乙醇}):V(\text{水})=1:1$), 称取 4.0 g 预处理过的竹叶加入上述溶液, 于 70 °C 下反应 12 h, 在磁力搅拌下向上述溶液中加入沉淀剂六次亚甲基四胺(HMT), HMT 与硝酸铈的物质的量比为 3:1, 反应 4 h 后抽滤, 用蒸馏水洗涤至中性后再用无水乙醇洗 3 次, 40 °C 烘干。样品的制备条件见表 1。

表 1 竹叶/ CeO_2 前躯体样品的制备条件

Table 1 Preparation conditions of templates/ CeO_2 precursor samples

Sample No.	$m(\text{Template}):m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	Reaction temperature/°C
1	3:1	70
2	1:1	70
3	1:3	70
4	1:1	50
5	1:1	100

将烘干的样品放入马弗炉中, 以 2 °C/min 的升温速率, 加热至 550 °C, 热处理 2 h, 生成薄片状 CeO_2 。

1.2 样品表征

使用 D/max2500PC 型 X-III 射线衍射仪(XRD)对粉体进行物相鉴定; 使用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜和 JEM-2100 型透射电镜(TEM)观察产物的形貌和粒径; 使用 Nicolet460 型傅立叶红外光谱仪测得样品的表面官能团; 使用 ASAP-2010C 自动吸附仪在 77 K 氮气下进行吸附测定, 比表面积 S 由 BET 方法计算得到; 使用 BJH 模型拟合吸附等温线得到样品的孔径分布; 使用 UV-Vis-2450 型紫外-可见分光光度计测量模拟染料废水的吸光度。

1.3 对染料降解的催化实验

配制浓度为 20 mg/L 的酸性品红溶液作为模拟染料废液, 分别量取 100 mL 加入 3 组锥形瓶中, 向 3 组溶液中分别加入 2 mL H_2O_2 , 向其中一组加入由添加 0.2 g 催化剂制备的分级多孔 CeO_2 , 另一组中加入等量普通块状 CeO_2 ; 分别将 3 组溶液放入恒温振荡器中反应, 水浴温度为 30 °C。每隔一定的时间取样, 离

心分离, 取上清液, 使用紫外-可见分光光度计在波长 545 nm 处测定酸性品红溶液的吸光度, 脱色率随初始浓度变化, 溶液脱色率按下式计算:

$$R_d = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_d 为溶液脱光率; A_0 为染料未降解时的吸光度; A 为染料降解后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 不同工艺条件对 CeO_2 材料形貌影响

2.1.1 模板预处理的作用

图 1 所示为竹叶预处理前后的 SEM 像。竹叶在未经过化学预处理前(见图 1(a)), 表面为纤维状结构, 且含有较多的杂质层, 这些层状物质可能为叶片表面植物蜡层; 而经过化学预处理后(见图 1(b))其表面覆盖的杂质层基本去除, 叶片表层光滑, 叶片上布满大小均一的乳突, 乳突沿平行于叶边缘的方向排列有序, 而沿着垂直方向呈无序任意排列, 这种乳突可能是由竹叶内部栓质细胞组成; 处理后竹叶基本形貌保持完好, 可以用作下一步的实验材料。

2.1.2 M_{TC} 对材料微观形貌的影响

控制反应温度为 70 °C 下考察不同 M_{TC} 对材料仿生复制效果的影响。图 2 所示为不同 M_{TC} 下所制备材料的 SEM 像。当 M_{TC} 为 3:1 时(见图 2(a)), 竹叶表面

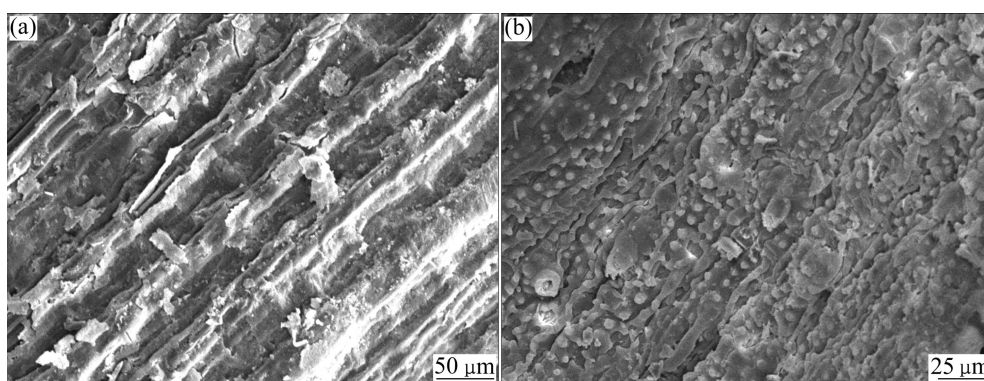


图 1 化学预处理前后竹叶模板的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of original template of bamboo leaves (a) and original template treated with chemical pretreatment (b)

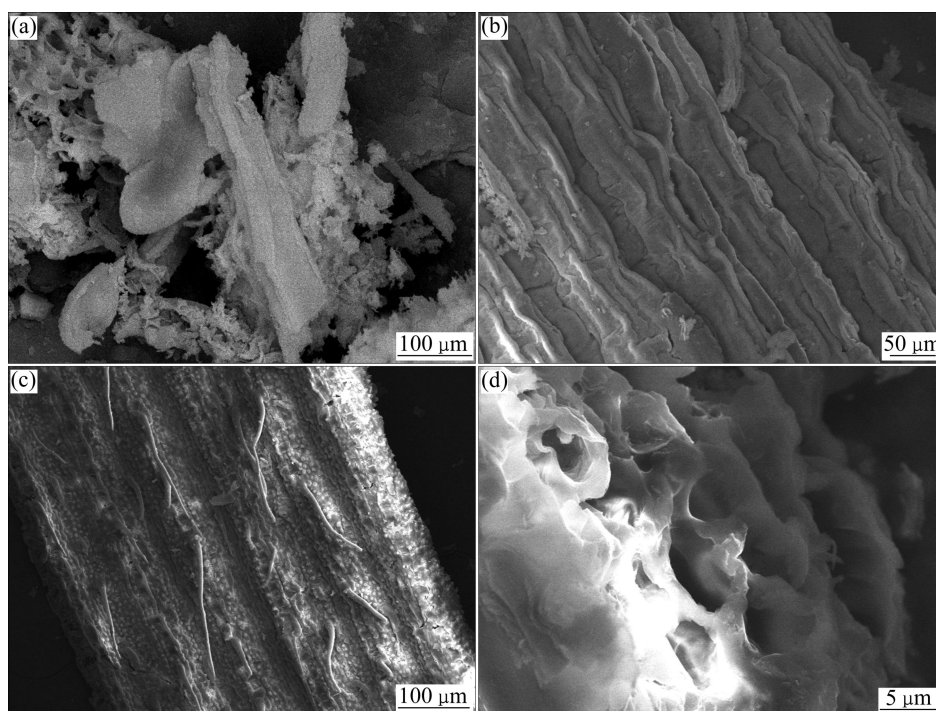


图 2 不同 M_{TC} 下制备的 CeO_2 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of CeO_2 prepared with different mass ratios of template and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M_{TC}): (a) 3:1; (b) 1:3; (c), (d) 1:1

仅出现 CeO_2 颗粒, 没有形成完整的包裹层, 只保留了原模板的部分有序结构, 这是由于 Ce^{3+} 浓度较低, 不能完全沉积在模板内部及表面, 因此不能有效地复制竹叶表面及内部结构。当 M_{TC} 为 1:3 时(见图 2(b)), 材料表面光滑, 基本保留竹叶原模板表面的纤维脉络结构, 但是由于硝酸铈浓度较高, 导致铈离子在模板表面过度堆积, 堵塞部分孔道, 使得材料不能完整复制模板原有的孔结构。当 M_{TC} 为 1:1 时(见图 2(c)), 材料表面光滑, 基本完全复制竹叶表面纤维脉络结构, 同时也复制了竹叶模板表面乳突和叶毛, 实现了对竹叶结构的精确复制。从截面图(见图 2(d))可以看到, 材料内部存在丰富的孔道结构, 孔径为 $10\ \mu\text{m}$ 左右。因此可以确定, 当 M_{TC} 为 1:1 时所得材料(样品 2)形貌完整, 完美复制了原模板整体结构。

2.1.3 反应温度对沉积速度的影响

在 M_{TC} 为 1:1 的条件下, 分别在 50 和 100 $^{\circ}\text{C}$ 下考察了反应温度对铈离子沉积速度的影响。图 3 所示为所合成样品的 SEM 像。在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下, CeO_2 材料为无序堆积颗粒状(见图 3(a)), 可见低温下并不能促进铈离子与模板结合, 形成有效结构。当反应温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在模板表面形成致密的包裹层(见图 3(b)), 结合 2.1.2 节结果可知, 当温度在 70~100 $^{\circ}\text{C}$ 范围内时, 沉淀剂

可以有效促使铈离子与模板结合, 但是当温度过高时, 沉淀反应过快, 铈离子过度堆积在模板表面, 从而得不到精确复制的目的。

2.2 分级多孔 CeO_2 的制备

图 4 所示为样品 2 的 TEM 像。由图 4(a)可以看出, 材料形成的 CeO_2 颗粒大小为 5~7 nm, 这可能是由于竹叶模板表面官能团限制了 CeO_2 晶粒的生长。 CeO_2 纳米颗粒堆积形成了 3~4 nm 直径的大量小孔。由高分辨透射电子显微镜(见图 4(b))可以观察出晶粒的晶格条纹线之间的距离平均值分别为 0.31 和 0.27 nm, 分别对应立方萤石结构的 CeO_2 的 (111) 和 (200) 晶面^[20]。这表明立方萤石的 CeO_2 孔壁由纳米晶体构成。

图 5(a)所示为样品 2 的 XRD 谱。图 5(b)所示为作为参比样的无孔 CeO_2 的 XRD 谱。从图 5 可以看出, 材料在 28.6 $^{\circ}$ 、32.7 $^{\circ}$ 、47.5 $^{\circ}$ 、56.3 $^{\circ}$ 、59.1 $^{\circ}$ 、69.3 $^{\circ}$ 、76.8 $^{\circ}$ 和 79.0 $^{\circ}$ 附近都出现较强的衍射峰, 这些衍射峰分别对应于立方萤石结构 CeO_2 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) 和 (420) 晶面, 其各晶面 d 值与 CeO_2 标准卡(JCPDS card, No.34-0394)完全一致, 表明经过模板合成的材料纯度较高, 模板基本除去; 各衍射峰较强, 峰形尖锐, 说明生成的 CeO_2 晶体结构较完整,

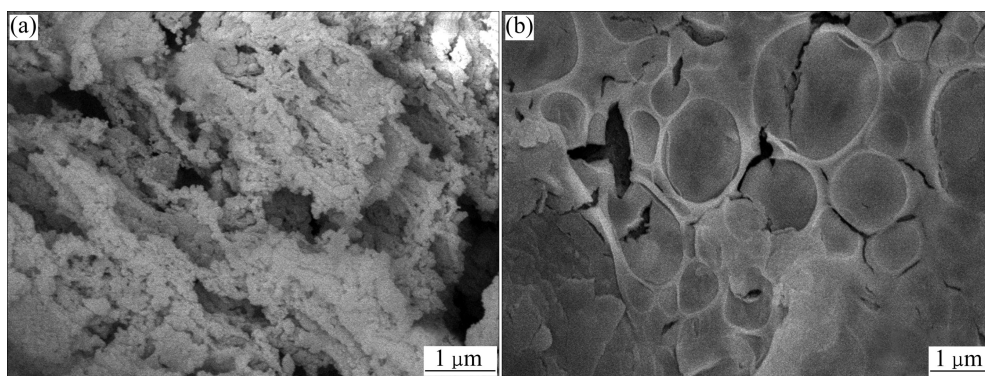


图 3 不同反应温度下制备的 CeO_2 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of CeO_2 at different reaction temperatures: (a) 50 $^{\circ}\text{C}$; (b) 100 $^{\circ}\text{C}$

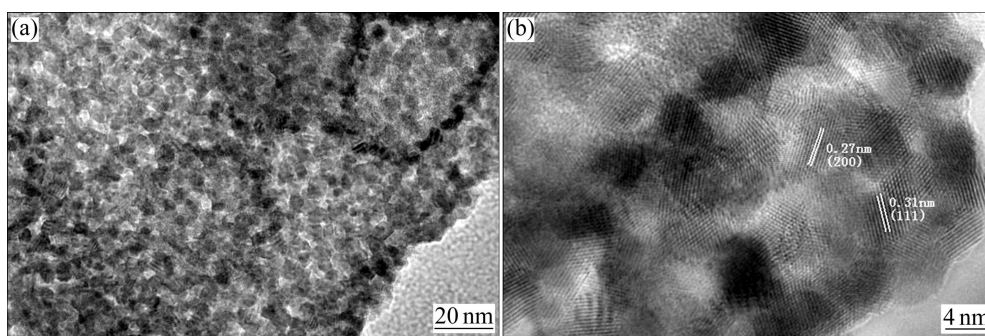


图 4 仿生形貌分级多孔 CeO_2 的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of biomimetic structural hierarchical porous CeO_2 : (a) CeO_2 particles; (b) Distance of crystal lattice

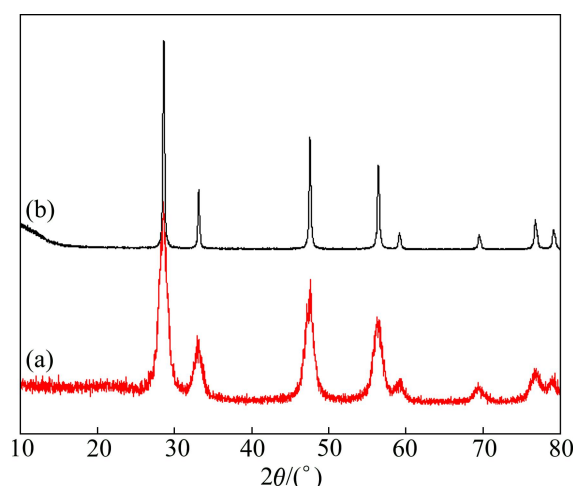


图 5 仿生结构 CeO_2 与无孔 CeO_2 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of CeO_2 with biomimetic structure (a) and nonporous CeO_2 (b)

CeO_2 结晶程度较好。同时根据谢乐方程可以算出(111)衍射峰处无孔 CeO_2 的平均粒径约为 51.1 nm, 仿生结构 CeO_2 平均粒径为 6.8 nm, 基本与透射电镜得到的结果一致。

图 6 所示为由样品 2 制备的分级多孔 CeO_2 材料 N_2 吸脱附等温线和孔径分布图。由图 6(a)可以看出, 样品脱吸附等温线是典型的 IV 型, 是具有微孔和中孔结构材料的特征等温线。由图 6(b)根据脱附-吸附等温线经 BJH 方程可以算出样品的孔径多集中分布于 1~4 nm 处, 同时根据计算, 材料比表面积为 $162 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.3 CeO_2 成型过程机理分析

竹叶含有大量纤维, 其表面含有大量羟基及羧基等极性官能团, 这些极性官能团具有较高的反应活性, 这为其作为模板与 Ce^{3+} 反应, 进而制备仿生形态 CeO_2 提供了前提条件。图 7 所示为竹叶经不同工艺处理后的红外光谱。其中谱线(a)为竹叶的红外光谱, 谱线(b)为经化学预处理后竹叶的红外光谱, 谱线(c)为竹叶与硝酸铈经沉淀反应后复合样的红外光谱。对比谱线(a)和(b)可知, 竹叶表面官能团在化学预处理前后基本没变, 说明化学预处理可基本保留原模板表面官能团; 其中 3400 和 1400 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 O—H 伸缩和弯曲振动特征峰; 1660 cm^{-1} 处的吸收峰归属于羧基($-\text{COO}^{-1}$)的特征吸收峰; 3100 cm^{-1} 处较宽的吸收峰为 N—H 伸缩振动峰; 且谱线(b)上的吸收峰强

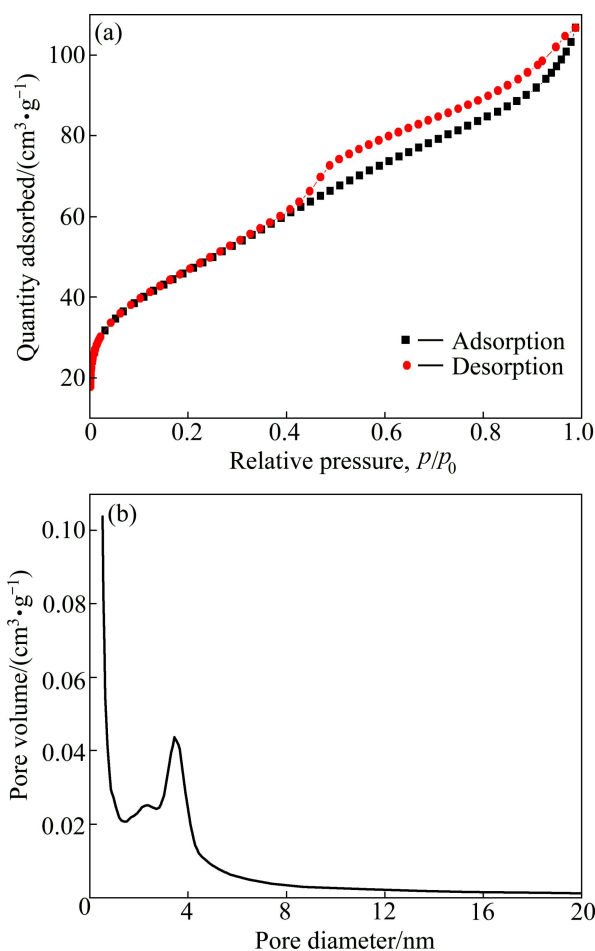


图 6 仿生形态 CeO_2 样品的 N_2 吸脱附图和孔径分布图

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherm plots (a) and corresponding pore size distribution plot (b) of biomimetic CeO_2

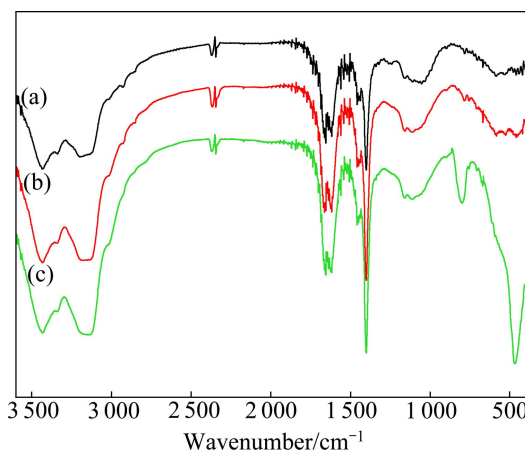


图 7 竹叶原模板、化学预处理样、竹叶与硝酸铈复合样的红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of original template of bamboo leaves (a), original template treated with chemical pretreatment (b) and original template treated with cerium nitrate (c)

度明显要比谱线(a)上的强,说明化学预处理使得竹叶纤维表面官能团充分暴露,提高了模板表面活性基团的数量。比较谱线(b)和(c)可知,谱线(c)在 800 和 460 cm^{-1} 处出现新的特征峰,经分析应为 Ce—O 键等无机物特征峰,表明 CeO_2 前驱体基本与竹叶表面官能团结合,为复制竹叶表面微观结构提供可能。

沉积反应过程机理大体可分为 4 步: 1) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水形成 Ce^{3+} 并与模板表面羟基和羧基等极性官能团结合形成 Ce—O 键; 2) 加入 HMT 后,经受热分解形成 OH^- , OH^- 可进一步与 Ce—O 键结合形成 $\text{O—Ce—}(\text{OH})_3$; 3) 以自组装的方式可以使 Ce^{3+} 不断与溶液中 OH^- 结合,在模板表面形成 CeO_2 前驱体包裹层; 4) 通过在一定温度下煅烧去除模板,得到仿生结构 CeO_2 材料。仿生法制备 CeO_2 的示意图如图 8 所示。

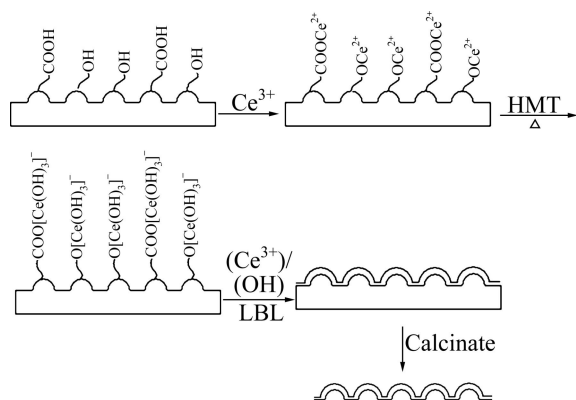


图 8 仿生法制备 CeO_2 的示意图

Fig. 8 Schematic diagram for preparing porous structure CeO_2 via biomimetic synthesis

3 催化性能测试

图 9 所示为不同样品对酸性品红溶液的脱色率。由图 9 可知,普通 CeO_2 颗粒对酸性品红溶液的催化效果较差,催化效率较低,在 120 min 后脱色效果只有 50 % 左右,只比未加催化剂的反应效果略好,说明 CeO_2 可以提高溶液中活性氧的含量,从而提高对酸性品红溶液的催化效果。多孔 CeO_2 材料在 30 min 内的脱色率就已经达到 50 %, 120 min 后脱色率基本达到 95%。这可能是由于多孔结构使得 CeO_2 材料具有吸附催化一体化的优势,同时较大的比表面积,间接提高了材料表面活性位,因而在宏观上表现为对酸性品红溶液的脱色率大大提高。

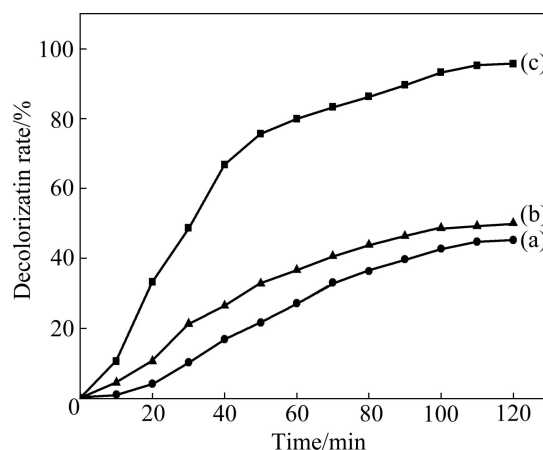


图 9 不同样品对酸性品红溶液的脱色率

Fig. 9 Decolorization rate of various samples on acid fuchsin: (a) H_2O_2 ; (b) Nonporous CeO_2 with H_2O_2 ; (c) Biomimetic structure CeO_2 with H_2O_2

4 结论

1) 利用天然材料竹叶为生物模板能够简便地沉积制备具有仿生分级多孔结构和高比表面积的 CeO_2 材料。通过控制竹叶与硝酸铈的质量比(M_{TC})和反应温度即可调控材料的孔结构和形貌。在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下, M_{TC} 为 1:1 时可得到孔径为 1~4 nm 的分级介孔 CeO_2 , 构成孔壁的多晶颗粒大小为 5~7 nm。该多孔材料的比表面积为 162 m^2/g 。

2) 这种分级孔结构有助于提高材料的催化和吸附性能。这种材料对酸性品红溶液具有良好的脱色能力, 处理 120 min 后, 其对酸性品红溶液的脱色率达到 95% 以上。

REFERENCES

- [1] JI Peng-fei, ZHANG Jin-long, CHEN Feng, ANPO M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO_2 under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B—Environmental, 2009, 85: 148–154.
- [2] LI Xia-zhang, CHEN Feng, LU Xiao-wang, NI Chao-ying, ZHAO Xiao-bing, CHEN Zhi-gang. Layer-by-layer synthesis of hollow spherical CeO_2 templated by carbon spheres [J]. Journal of Porous Materials, 2010, 17(3): 297–303.
- [3] CHEN Zhi-gang, CHEN Feng, LI Xia-zhang, LU Xiao-wang, NI Chao-ying, ZHAO Xiao-bing. Facile synthesis of CeO_2 nanotubes templated by modified attapulgite [J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28: 566–570.

- [4] LI Xia-zhang, CHEN Feng, LU Xiao-wang, NI Chao-ying, CHEN Zhi-gang. Modified-EISA synthesis of mesoporous high surface area CeO_2 and catalytic property for CO oxidation [J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27: 943–947.
- [5] KOSTOVSKI G, WHITE D J, MITHELL A, AUSTIN M W, STODDART P R. Nanoimprinted optical fibres: Biotemplated nanostructures for SERS sensing [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24: 1531–1535.
- [6] WEI Y, WANG G F, LI M G, WANG C, FANG B. Determination of rutin using a CeO_2 nanoparticle-modified electrode [J]. *Microchimica Acta*, 2007, 158: 269–274.
- [7] WANG G T, TALIN A A, WEIRDER D J. Highly aligned, template-free growth and characterization of vertical GaN nanowires on sapphire by meta-organic chemical vapour deposition [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(23): 5773–5780.
- [8] 丛海林, 曹维孝. 二氧化硅胶体晶体及其为模板的多孔材料 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(3): 535–539.
CONG Hai-lin, CAO Wei-xiao. SiO_2 Colloidal crystals and macroporous materials using them as template [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, 26(3): 535–539.
- [9] HUANG Yan, CAI Hua-qiang, YU Ting, SUN Xiu-li, TU Bo, ZHAO Dong-yuan. Highly ordered mesoporous carbonaceous frameworks templated from mixed amphiphilic triblock copolymer system of PEO-PPO-PEO and reverse PPO-PEO-PPO [J]. *Chemistry Asian. Journal*, 2007, 2: 1282–1289.
- [10] WANG X Q, WANG M, JIN H X, LI Z H, HE P M. Preparation of carbon nanotubes at the surface of Fe/SBA-15 mesoporous molecular sieves [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 243(4): 151–157.
- [11] LI Xu-fan, FAN Tong-xiang, ZHOU Han, CHOW S, ZHANG Wang, ZHANG Di, GUO Qi-xin, OGAWA H. Enhanced light-harvesting and photocatalytic properties in morph- TiO_2 from green-leaf biotemplates [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(1): 45–56.
- [12] BHATTACHARYA A K, HEINRICH J G. Cellular SiC ceramic from stems of corn-processing and microstructure [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(8): 2443–2448.
- [13] RAMBO C R, CAO J, SIEBER H. Preparation and properties of highly porous, biomorphic YSZ ceramics [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 87(2/3): 345–352.
- [14] ZHANG W, ZHANG D, FAN T X, GU J J, DING R, WANG H, GUO Q X, OGAWA H. Novel photoanode structure templated from butterfly wing scales [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(1): 33–40.
- [15] KIM S W, HAN T H, KIM J, GWON H, MOON H S, KANG S W, KIM S O, KANG K. Fabrication and electrochemical characterization of TiO_2 three-dimensional nanonetwork based on peptide assembly [J]. *ACS Nano*, 2009, 3: 1085–1090.
- [16] HUSSEIN M Z, AZMIN W H W N, MUSTAFA M, YAHAYA A H. *Bacillus cereus* as a biotemplating agent for the synthesis of zinc oxide with raspberry- and plate-like structures [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2009, 103: 1145–1150.
- [17] SOTIROPOULOU S, SIERRA-SASTRE Y, MARK S S, BATT C A. Biotemplated nanostructured materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(3): 821–834.
- [18] XU Shou-jiang, LI Li-miao, DU Zhi-feng, TANG Long-hua, WANG Ying, WANG Tai-hong, LI Jing-hong. A netlike DNA-templated Au nanoconjugate as the matrix of the direct electrochemistry of horseradish peroxidase [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11: 327–330.
- [19] HALL S, SWINERD V M, NEWBY F N, COLLINS A M, MANN S. 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.
- [20] JI P F, ZHANG J L, CHEN F, ANPO M. Ordered mesoporous CeO_2 synthesized by nanocasting from cubic Ia3d mesoporous MCM-48 silica: Formation, characterization and photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(46): 17809–17813.

(编辑 何学锋)