

基于反蛋白石结构的功能型材料制备及其在水处理领域的研究进展

李菁 唐新军 黄勇

Research progress in the preparation and application of functional materials based on inverse opal structure in water treatment fields

LI Jing, TANG Xinjun, HUANG Yong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240315.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维MXene膜的构筑及在水处理应用中的研究进展

Construction of two-dimensional MXene membrane and its research progress of application in water treatment
复合材料学报. 2021, 38(7): 2078–2091 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210330.001>

基于金属有机框架的光子晶体制备与应用研究进展

Research progress in the preparation and application of photonic crystals based on metal-organic framework
复合材料学报. 2021, 38(10): 3162–3170 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210531.003>

石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展

Research progress of cement-based materials blended with graphene and its derivatives
复合材料学报. 2021, 38(2): 339–360 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.001>

丝素蛋白柔性电子器件材料的研究进展

Research progress of silk fibroin flexible electronic device materials
复合材料学报. 2021, 38(2): 380–388 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201110.004>

细菌纤维素及其复合材料在环境领域应用的研究进展

Research progress on the application of bacterial cellulose and its composites in environmental field
复合材料学报. 2021, 38(8): 2418–2427 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210402.002>

TiO₂-g-C₃N₄-Bi₂O₃复合异质结构催化材料在水处理中的应用

Application of TiO₂-g-C₃N₄-Bi₂O₃ composite heterogeneous catalytic materials in water treatment
复合材料学报. 2021, 38(9): 3044–3052 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.002>



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240315.001

基于反蛋白石结构的功能型材料制备及其在水处理领域的研究进展



分享本文

李菁^{1,2}, 唐新军¹, 黄勇^{* 1,2}

(1. 新疆工程学院 机电工程学院, 乌鲁木齐 830023; 2. 新疆工程学院 激光智能制造与再制造工程技术研究中心, 乌鲁木齐 830023)

摘要: 反蛋白石结构 (IO) 是光子晶体的一种典型的空空间结构构型。IO 除了具有相互连通、高度规整有序的均孔结构外, 还具有光子晶体的慢光效应、多次散射效应和放大光子吸收、发射的特性等。近年来, 对 IO 的应用包括均孔膜、光子墨水、电池电极、传感器等。本文首先简述了 IO 的构建策略, 分为“三步法”和“两步法”。进而详细总结了 IO 在水处理领域的研究进展, 包括过滤筛分、高效吸附、催化降解、水质检测 4 个方面。最后, 对 IO 材料在水处理领域中现有的局限性和未来的发展趋势进行了阐述和展望。

关键词: 光子晶体; 反蛋白石结构; 多孔材料; 水处理; 研究进展

中图分类号: TB34; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)08-4004-22

Research progress in the preparation and application of functional materials based on inverse opal structure in water treatment fields

LI Jing^{1,2}, TANG Xinjun¹, HUANG Yong^{* 1,2}

(1. School of Electrical and Mechanical Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, China; 2. Laser Intelligent Manufacturing and Remanufacturing Engineering Technology Research Center, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, China)

Abstract: The inverse opal structure (IO) is a typical spatial structure of photonic crystals. In addition to the interconnected, highly regular, and orderly homoporous structure, IO also has the properties of photonic crystals, including the slow light effect, multiple scattering effects, amplified photon absorption and emission characteristics. In recent years, applications for IO have included homoporous membranes, photonic inks, battery electrodes, sensors, etc. In this paper, we first briefly describe the construction strategy of IO, which is divided into the "three-step method" and "two-step method". Then, the research progress of IO in water treatment fields was summarized in detail, including filtration and screening, efficient adsorption, catalytic degradation, and water quality detection. Finally, the existing limitations and future development trends of IO materials in water treatment fields were elaborated and prospected.

Keywords: colloidal crystals; inverse opal structure (IO); porous materials; water treatment; research progress

多孔材料与连续介质材料相比, 具有相对密度低、比表面加大、质量轻等优点^[1], 除了应用于过滤、吸附、催化外, 还可用于缓冲、吸音、储能等方面。制备多孔材料的方法包括高内相乳

液模板法^[2-3]、气凝胶法^[4-5]、非溶剂诱导相分离法 (NIPS)^[6-8]、制备金属有机框架材料 (MOFs) 及其衍生物^[9-10] 等。以上方法存在孔结构难调整、孔分布随机、操作步骤复杂、对设备要求高等缺点。

收稿日期: 2024-01-05; 修回日期: 2024-02-11; 录用日期: 2024-03-01; 网络首发时间: 2024-03-15 15:15:50

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240315.001>

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发计划项目 (2022B01036)

Xinjiang Uygur Autonomous Region Key Research and Development Project (2022B01036)

通信作者: 黄勇, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为表面工程 E-mail: lishi182@163.com

引用格式: 李菁, 唐新军, 黄勇. 基于反蛋白石结构的功能型材料制备及其在水处理领域的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 4004-4025.

LI Jing, TANG Xinjun, HUANG Yong. Research progress in the preparation and application of functional materials based on inverse opal structure in water treatment fields[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 4004-4025(in Chinese).

利用反蛋白石结构也可制备三维多孔材料, 具有操作简单、成本低、孔径易调的特点, 并且周期排列的均孔结构赋予材料特殊的光学特性, 这是其他多孔材料所不具备的。

早在 1987 年, John 和 Yablonovitch 提出光子晶体的概念^[11-12]——是一类由介质周期性排列构成的光学结构。蛋白石结构和反蛋白石结构是光子晶体的两种典型空间结构构型。光子晶体的特征包括光子带隙、光子局域、慢光效应、超棱镜效应、负折射效应等^[13]。常规蛋白石结构的光子晶体是以球形胶体微球以立方堆积的形式堆叠而成, 具有周期性排列结构; 反蛋白石结构 (IO) 是

在蛋白石结构的空隙中填充第二种材料, 再去除蛋白石模板形成的结构高度规整有序、孔径大小一致的多孔结构, 如图 1 所示^[14]。并且, 可以通过简单的控制胶体微球的粒径来控制反蛋白石结构的孔径 (图 2)^[15]。

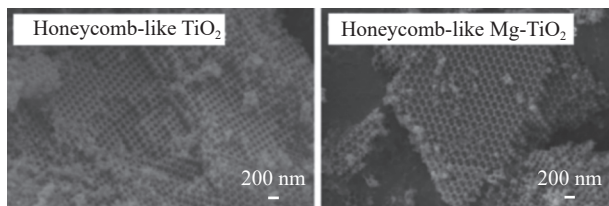


图 1 反蛋白石 (IO) 的“蜂巢”结构^[14]

Fig. 1 The "honeycomb" structure of inverse opal (IO)^[14]

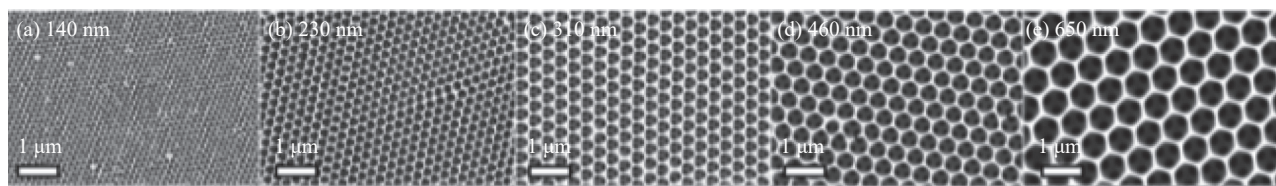


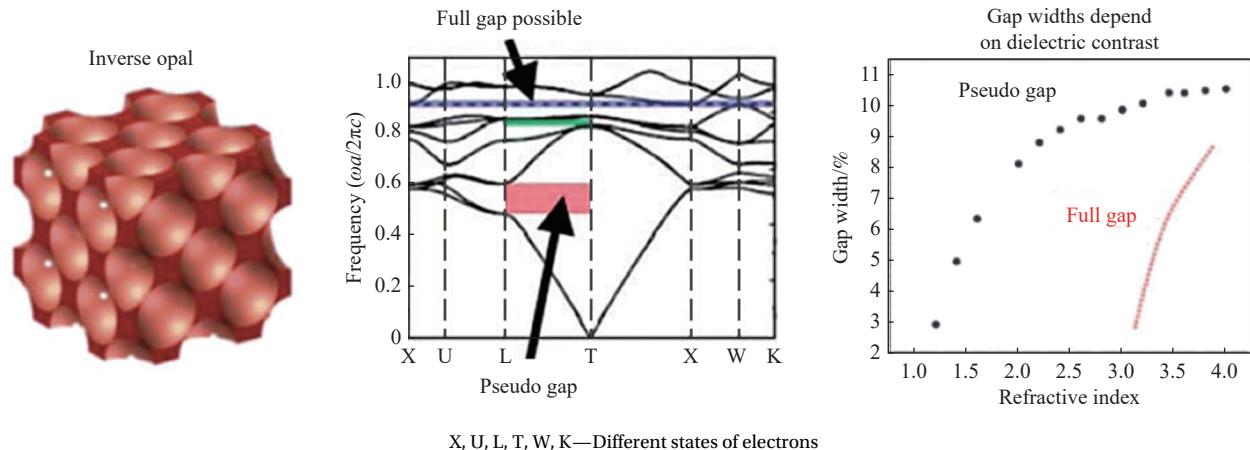
图 2 用不同粒径的胶体粒子制备的反蛋白石膜^[15]

Fig. 2 Inverse opal films prepared from colloidal particles of different particle sizes^[15]

反蛋白石结构具有周期排列、相互连通的均孔结构。这使反蛋白石结构具有很大的比表面积, 气体、液体在孔道内的扩散阻力较小。用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积测试测得反蛋白石结构材料的表面积一般在 $10\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ 左右^[16-18]。Sen 等^[19]设计多级结构的 IO 材料, 将表面积提高至 $244\text{ m}^2/\text{g}$, 孔隙率为 $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$ 。Wang 等^[20]制备具有 IO 结构的金属有机骨架化合物材料 (MOFs), 表面积高达 $2\ 100\text{ m}^2/\text{g}$, 孔隙率为 $1.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 。Fan 等^[21]制备聚偏氟乙烯 (PVDF)

IO 超滤膜, 纯水通量高达 $5\ 208.71\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

除了特殊的物理结构外, 反蛋白石结构作为一种典型的光子晶体结构, 同样对光具有调控能力 (图 3)^[22-23], 并且可以通过改变反蛋白石结构的孔径, 实现对吸收光波长的有效控制^[24]。当特定波长的光在反蛋白石结构中被禁止传播而发生反射, 结构表面的衍射效应就产生了结构色^[14]。用来表示蛋白石结构中衍射波长与结构周期性之间关系的 Bragg-Snell 公式^[25], 在反蛋白结构中同样适用。反蛋白石结构作为一种典型的光子晶体结



X, U, L, T, W, K—Different states of electrons

图 3 反蛋白石结构、光子禁带和光学性能^[22-23]

Fig. 3 Inverse opal structure, photonic band-gap and optical properties^[22-23]

构,具有慢光效应、多次散射效应和放大光子吸收、发射等特性^[24]。Du等^[26]将漆酶固定在反蛋白石水凝胶上,对双酚的降解效率是游离漆酶的1.8倍。Cai等^[27]制备原位负载Au的TiO₂IO材料,由慢光子和化学修饰引起的光吸收协同效应,使其对苯甲酸的光降解速率比纳米晶TiO₂高5.4倍。

工业的飞速发展带来对水资源的需求量日益增大,导致大量工业污水的排放。废水主要来源于金属加工、食品加工、运输、纺织、电镀、洗衣、印刷、制革、纸浆、化工、城市和市政等诸多方面^[28]。无论从环境保护还是经济利益的角度,废水处理、污水回用都是解决水资源短缺的重要途径。基于反蛋白石特殊的物理结构、光学性能,研究者们开发了一系列用于水处理的新型材料,对水中不同性质的污染物进行过滤筛分^[21, 29-31]、吸附^[32-34]、光催化降解^[35-37]、可视化检测^[38-40]等。本文首先简述了反蛋白石结构的构建策略,分为“两步法”和“三步法”。并综述了反蛋白石结构在水处理方面的应用和前景,按功能分为过滤筛分、吸附、催化降解、水质传感4类。为反蛋白石结构材料在水处理方面研究提供一定思考。

1 反蛋白石结构的构建策略

反蛋白石结构是通过胶体微球的单分散性,制备具有高度相连、孔径均一、周期性分布的孔结构。根据构建方法的不同,反蛋白石结构的构建策略可分为三步法和两步法^[41](图4),并且对构成模板的胶体微球有严格要求。

1.1 胶体微球的要求和分类

通常来说,用于组装蛋白石结构光子晶体的胶体微球需要满足以下3个条件^[23]:(1)胶体微球粒径均匀,即单分散性良好;(2)胶体微球尺寸应该在10~1 000 nm范围内;(3)胶体微球应具有较高的表面电位,有利于其稳定分散。一般要求胶体微球的粒径偏差<5%。分散性不好会导致蛋白石结构光子晶体形成时产生位错,从而形成结构缺陷。

Lamer等^[42]在1950年提出,制备单分散微球的关键是将成核和生长分为两个不同的步骤。制备单分散胶体微球的方法分为自下而上法、自上而下法和模板辅助法^[43]。目前,常用的来组装蛋白石结构的纳米颗粒是单分散性的二氧化硅(SiO₂)微球^[31, 44]、聚苯乙烯(PS)微球^[45-46]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球^[47-48]等。制备单分散性

的SiO₂纳米粒子,最经典的方法是Stöber法^[49-51]。该方法是通过正硅酸乙酯(TEOS)在碱性催化条件下发生水解和缩合反应生成SiO₂微球;制备单分散性的有机聚合物纳米粒子,常用的方法包括无皂乳液聚合、分散聚合、种子聚合等^[52]。

研究者们还制备出多种金属微球、金属化合物微球,包括Se、Bi、Pb、In、Sn、Cd、Pt、Ag₂Se、CdSe、PbS、TiO₂、Cu₂O、CdS等^[43, 53-54],为构筑完全带隙和可控带隙的蛋白石结构的光子晶体提供了新思路。除此之外,壳核结构的单分散微球^[43]由于其独特的性能在催化、生物、传感器等领域得到广泛应用。例如用SiO₂@聚多巴胺(PDA)微球构成的蛋白石结构可以用来结构生色作为环保染料^[55]、生物分析^[56]、光子墨水^[57]、UV引发自愈合材料^[58]等;具有催化性能的SiO₂@贵金属结构^[59],包括SiO₂@Ag、SiO₂@Au、SiO₂@Pt等;用核壳微球PS@SiO₂制备空心SiO₂球,通过结构生色制备有色纺织品^[60];合成内核疏水、外壳亲水的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸)(P(St-MMA-AA))微球^[61]制备蛋白石模板,填充酚醛树脂,固化后用甲苯去除模板,制备超亲油、超疏水的反蛋白石材料。

1.2 三步法制备反蛋白石结构

三步法(图4(a))可以简述为:(1)胶体微球自组装成具有蛋白石结构的光子晶体模板;(2)在模板间填充待合成物质的前驱体,并使其固化;(3)除去模板。

1.2.1 自组装法制备模板

目前的光子晶体制备方法包括机械钻孔法、毛细管拉伸法、光刻蚀法、激光全息干涉法和胶体自组装法等^[62]。其中,胶体自组装法可以在低成本、简易的条件下制备三维的光子晶体^[63],本文只对自组装法展开介绍。

自组装法是指特定条件下单分散胶体微球自发地形成有序排列的方法。常用的自组装方法包括重力作用自组装^[64-65]、离心作用自组装^[66-68]、抽滤作用自组装、蒸发过程中的气液界面自组装^[69]、限位自组装^[29-30]、压力场下自组装、电场诱导自组装^[70-72]等(图5)。其中重力沉积法和溶剂蒸发自组装操作方便、成本低、对设备要求低,但耗时较长。

重力沉积法^[57, 60]是单分散的胶体微球在重力作用下组装成蛋白石结构光子晶体的一种较简单的自组装方法。该方法的特点是要严格控制胶体

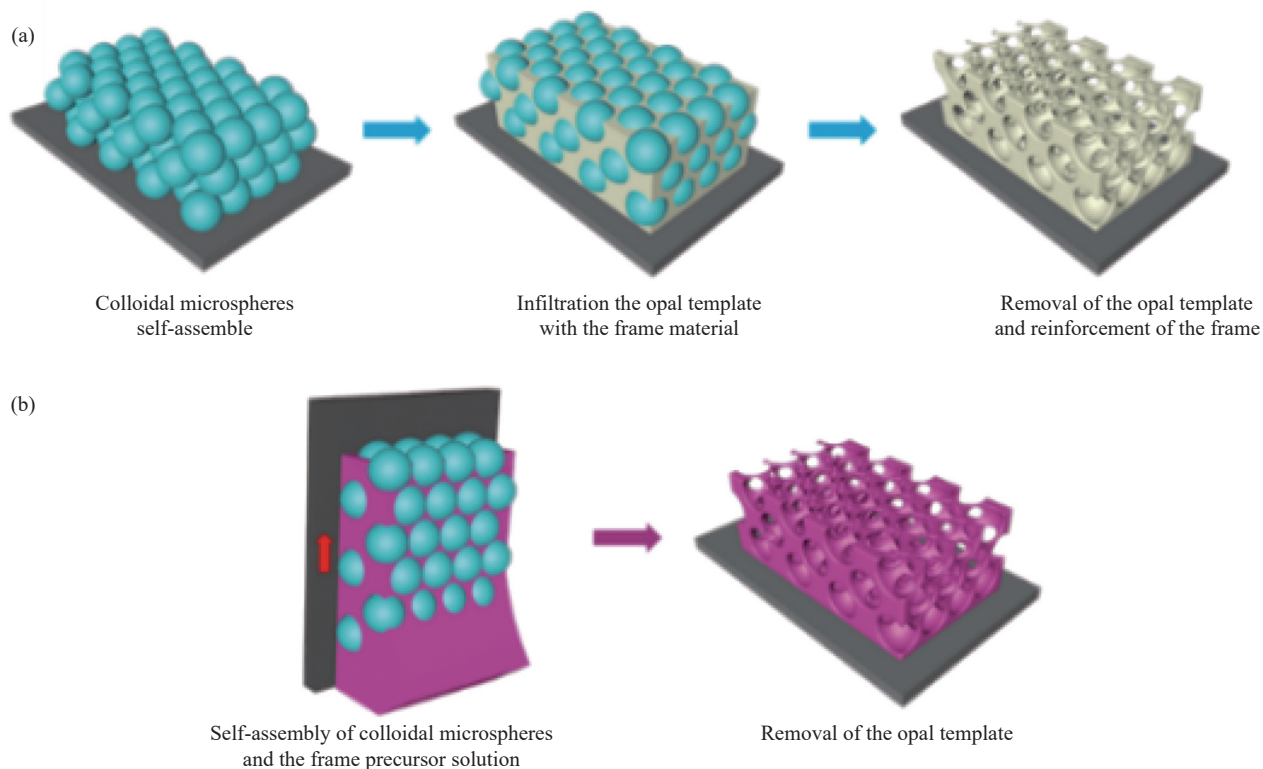


图4 三步法 (a)、两步法 (b) 制备反蛋白石结构的示意图

Fig. 4 Preparation of inverse opal films by the three-step method (a) and the two-step method (b)

微球的粒径、密度、沉降速率等参数,只有当沉降足够慢时,底层胶体微球才能发生无序向有序的转化,形成蛋白石结构。缺点是不能控制光子晶体的沉积层数和表面的形貌,所需时间较长^[63]。

垂直/斜面溶剂蒸发自组装^[55, 63]属于气液界面自组装,其原理是毛细管力作用。具体方法是基底垂直或者倾斜插入到胶体微球的分散介质中,在恒定的温度下溶剂不断蒸发,在液面下降的过程中胶体微球在毛细管力作用下自发地组装在基底上,形成面心立方(FCC)密堆积的蛋白石结构光子晶体。该方法的特点是缺陷少、但耗时长,由于在制备的过程中溶液浓度逐渐增加,导致形成的薄膜从上到下厚度逐渐增加,并且难以对粒径超过 500 nm 的微球进行自组装^[63]。

1.2.2 模板的填充

按照原理不同,填充模板的方法可分为物理填充法和化学填充法。在填充过程中需要注意避免多余的填充物覆盖孔结构,导致膜表层的开孔率低。

物理填充法是利用温度的变化将填充材料以物理的方式从液体中析出,填充至蛋白石结构模板的孔隙中,主要包括溶剂蒸发法、纳米晶法和熔融法^[63]。物理填充法简单易行,但填充率不高、

体积收缩率较大。成功填充的关键是要控制填充液的黏度,常通过调整溶质含量和溶剂种类来实现。

化学填充法是液态的前驱体在特定条件下发生化学反应,生成固态物质并填充至模板的空隙中,包括溶胶凝胶法^[37]、化学沉淀法^[69]、单体聚合合法^[73]、化学气相沉积法、原子逐层沉积法^[74]、电化学填充法^[70]等。

1.2.3 去除模板构建反蛋白石结构

利用蛋白石结构模板和填充材料的差异性,选择合适的方法去除模板。例如 SiO₂ 蛋白石结构的模板,可用浸泡稀氢氟酸的方法溶解去除^[31, 75-76]; 聚合物蛋白石结构的模板,常用煅烧^[63, 69]或者有机溶剂溶解^[45-46, 61]的方法去除; 还有特殊的水溶性模板,在水溶液中就可完成模板的去除^[32]。

1.3 两步法制备反蛋白石结构

两步法(图 4(b))可简述为:(1)将胶体微球分散于前驱体溶液中,自组装形成复合蛋白石结构;(2)除去模板。

对于有机物微球形成的模板,在模板填充前,通常需要在略高于微球玻璃化转变温度的条件进行煅烧,增加微球间的相互作用^[77-81]。

用传统的三步法只能在较小的尺寸上(≤10 μm)

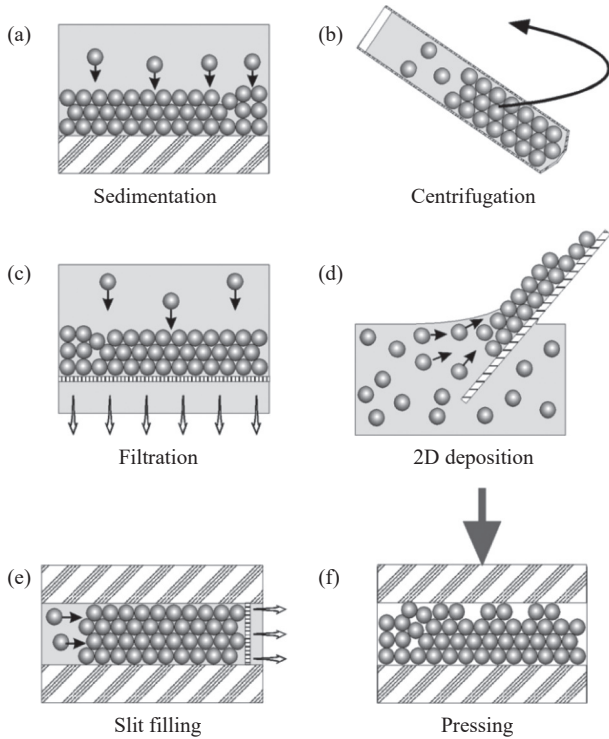


图5 单分散微球自组装的常见方法^[72]

Fig. 5 Common methods for self-assembly of monodisperse microspheres^[72]

制备有序的反蛋白石结构，这种方法用在较大的尺寸上会不可避免地形成缺陷^[72, 82]，从而限制了实际应用。两步法^[39, 78]是将模板材料和填充材料混合，共组装形成复合蛋白石结构，利用材料的差异性选择性地去除胶体微球，剩余的材料形成多孔的反蛋白石结构。与三步法相比，两步法省去了填充模板的步骤，工序更简单，更适用于大规模生产。在两步法中，胶体的共组装可通过二元胶体混合物^[83-84]，或者在混合溶液中加入表面活性剂^[85]、嵌段共聚物^[86]等方法来实现。

2 反蛋白石结构在水处理上的应用进展

水中的污染物，按溶解性可分为不可溶性和可溶性两类。不溶于水的污染物，包括固体污染物、悬浮物、油相等，可通过过滤筛分的方法去除；可溶于水的污染物，包括硫化物、无机酸碱盐等无机有害物及重金属元素、染料、药物等有机污染物，可通过吸附、催化降解、生物分解等形式去除。

2.1 过滤筛分

2.1.1 反蛋白石膜的传输性能

膜分离技术作为 21 世纪的新兴技术，在水处理中的应用逐渐增加。包括染料吸附^[87-90]、重金

属离子吸附^[91-92]、油水分离^[93]、海水脱盐^[94-95]等领域。通过二维、三维多孔结构的质量传递是设计高性能膜的一个突出问题。膜按照孔径大小和分布可分为致密膜、随机孔膜和均孔膜。其中，只有均孔膜能同时实现高通量和高滤效^[41]。

近年来关于制备均孔膜有很多的研究。常见的方法包括嵌段共聚物的非溶剂诱导相分离法(NIPS)^[6-8]、胶体光刻法^[96-97]及用在金属表面的阳极氧化法^[98-99]等。以上方法存在产量低、孔结构难调整、操作步骤复杂及设备贵等缺点。大规模制备结构稳定的、成本低、孔径可调的三维均孔膜成为研究的目标。用反蛋白石结构制备均孔膜(10膜)，可以控制胶体微球的粒径来调整孔径，大幅降低结构缺陷；可通过改变反蛋白石结构的填充材料，或者二次处理反蛋白石结构，来赋予膜不同的功能性，具有制备工艺简单、成本低、结构稳定等特点^[21, 29-31, 41]。

三维反蛋白石(3D IO)膜具有高度周期性、多孔的内部结构，相互之间产生连接效应，小分子在反蛋白石膜中的扩散行为和简单膜结构中的行为不同^[41](图6)。这也是利用反蛋白石结构构建多孔膜，应用于水处理的理论支撑。Cherdhirankorn等^[100]使用荧光染料做示踪剂研究了液体在SiO₂反蛋白石结构中的传输(图7)。他们总结了影响传输机制的3个因素：(1)在相互连接的3D IO内快速地自由扩散，与本体溶液中的扩散相比，扩散速度慢了3-4倍；(2)通过3D IO的两孔间时，扩散速度较慢；(3)由示踪分子与3D IO结构之间产生的相互作用，大大限制了扩散行为。利用反蛋白石膜的传输特性，可以在微滤^[30]、超滤^[29, 101]、吸附、催化^[18, 26, 37, 69]、电池隔膜^[102]等方面得到应用。

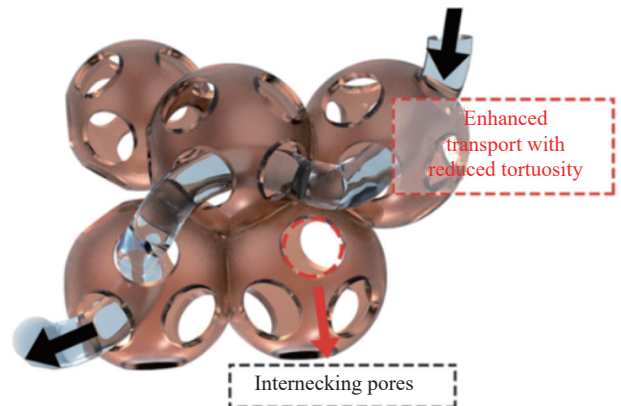


图6 液体在反蛋白石结构中的传输过程示意图^[41]

Fig. 6 Schematic diagram of liquid transport in inverse opal structure^[41]

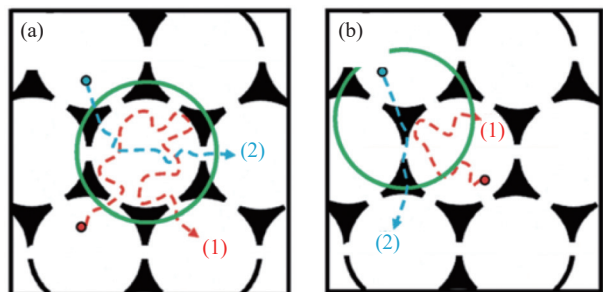


图7 示踪剂在反蛋白石结构中的运动行为^[100]: (a) 在一个大孔内;
(b) 在2-3个大孔内

Fig. 7 Movement behavior of tracers in inverse opal structure^[100]:
(a) In one large hole; (b) In 2-3 large holes

Wang等^[30]研究了孔径对IO微滤膜通量的影响,结果表明反蛋白石膜具有两种特征孔径:“较大”孔径为初级孔,代表用来组装蛋白石模板的纳米球的直径;“较小”孔径代表两个初级孔之间的连接部分,它表示反应单体溶液不渗入的纳米球之间的体积。“较小”孔将控制渗透通量,模板微球粒径与IO膜纯水通量的对应关系如图8所示,使用较大的SiO₂微球来制备胶体晶体模板会导致更大的孔隙,从而在给定的进料压力下具有更高的渗透通量。

2.1.2 微滤和纳滤

2010年,Wang等^[30]利用蛋白石模板构筑了高孔隙率、孔径均一的反蛋白石微滤膜。对于双粒径颗粒的悬浮液,小粒径颗粒可顺利通过,大粒径颗粒被拦截,该性能可实现分级过滤。Fan等^[21,31]采用类似的方法,通过多次渗透法制备具有高度互联的通孔结构、高孔隙率、均一孔径的

PVDF IO膜。对大于模孔的微球截留率接近100%,为高效、高精度分离提供了思路。

基于反蛋白石结构膜高度连通的通孔结构,研究者们通过各种方式缩小孔径,以提高过滤精度。Wang等^[29]在反蛋白石微滤膜的基础上,通过原子转移自由基聚合(ATRP)在反蛋白石膜的内外表面生长聚合物分子链,缩小孔径将微滤膜转化为超滤膜。Rhee等^[103]制备核壳结构的PS@SiO₂自组装为蛋白石模板后填充聚氨酯丙烯酸酯(PUA),再去掉模板时只有SiO₂壳层被溶解,形成单个粒子嵌套在反蛋白石空腔内的大尺寸多孔结构(图9(a))。在结构框架内自发形成相互连接的纳米通道,具有高渗透性和尺寸选择性分离能力,可用于纳滤。Retsch等^[104]在反蛋白石结构的空腔内再组装蛋白石模板、填充、去除模板形成二级反蛋白石结构(图9(b))。这种结构调节了孔的曲折度,从而调节膜的传输能力。Wang等^[83]使用两种粒径大小不同的粒子,形成小粒子填充在大粒子孔隙中的二元有序蛋白石结构(图10(a))。填充、干燥后,去除蛋白石模板得到二元孔的反蛋白石结构,可应用在光子学、太阳能电池、分离、催化、生物传感等领域。Kim等^[105]利用PUA反蛋白石结构的低表面能,只在内孔的缩颈处形成嵌段聚合物(PS-*b*-PMMA)的水溶液膜;在真空环境中高温退火,使PS和PMMA链段微相分离;去除PMMA组分后,在嵌段共聚物膜上形成“漏勺状”的孔结构(图10(b))。该多级结构的IO膜具有高滤效和高通量,可用于纳滤。

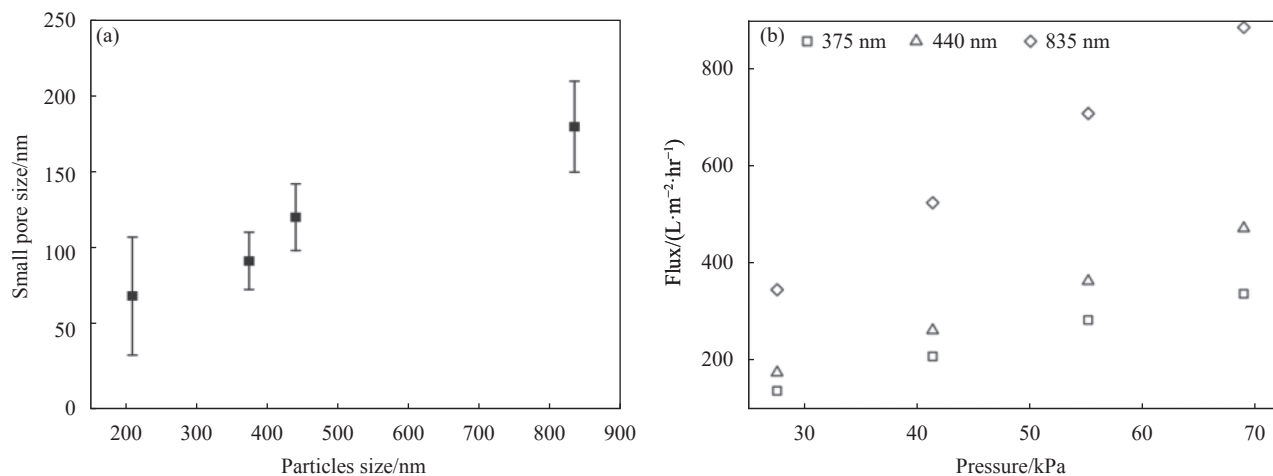


图8 (a) 胶体晶体模板中SiO₂颗粒直径与IO膜中“较小”孔径之间的关系;(b)使用375 nm、440 nm和835 nm SiO₂颗粒制备的IO膜的纯水通量^[30]

Fig. 8 (a) Relationship between the diameter of SiO₂ particles in the colloidal crystal template and the "smaller" pore size in the IO film;

(b) Deionized water fluxes for membranes fabricated using 375 nm, 440 nm and 835 nm silica particles^[30]

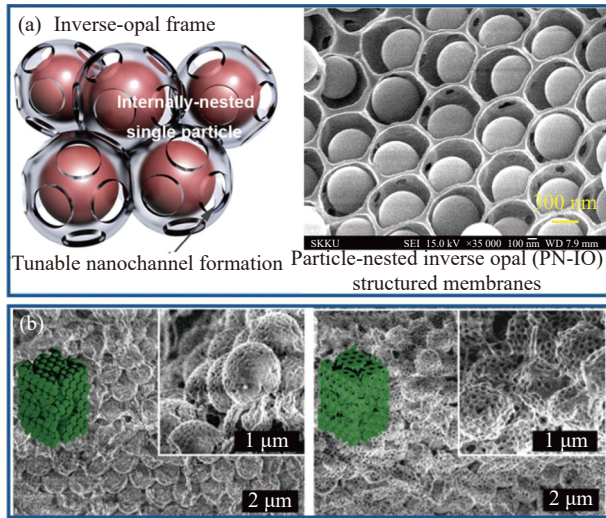


图9 (a) 具有嵌套结构的 IO 膜^[103]; (b) 具有二级结构的 IO 膜^[104]

Fig. 9 (a) IO membrane with embedded structure^[103];
(b) IO membranes with secondary structures^[104]

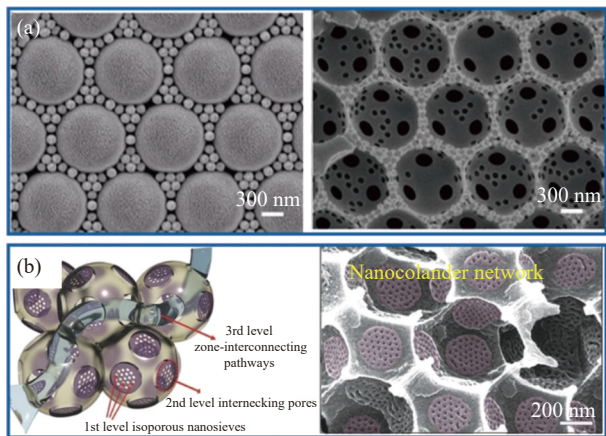


图10 (a) 二元有序蛋白石模板及由其制备的 IO 膜^[103];

(b) 具有“漏勺状”孔结构的 IO 膜^[105]

Fig. 10 (a) Binary ordered opal templates and IO membranes^[103];

(d) IO membranes with a "colander-like" pore structure^[105]

3D IO 膜具有高孔隙率、大表面积，其均孔结构具有高周期性和良好的互通性，这是其他多孔材料难以同时实现的^[41]。聚合物基的 3D IO 膜可大规模制备^[106]，在实际应用中具备潜力。通过对相互连通的孔进行设计，进一步嵌入特定的功能组分，结合特殊的结构层次，可获得高渗透性、高选择性的过滤筛分材料^[41]。

2.1.3 特殊润湿性

基于仿生学的具有微/纳米阵列结构的特殊润湿性表面研究成为当今热点之一^[107]。根据润湿性的不同，特殊润湿性材料包括超亲水/超亲油材料(双亲)、超疏水/超疏油材料(双疏)、超亲水/水下超疏油材料、超疏水/超亲油材料、Janus 材料、智能响应切换润湿性材料等。这些特殊润湿

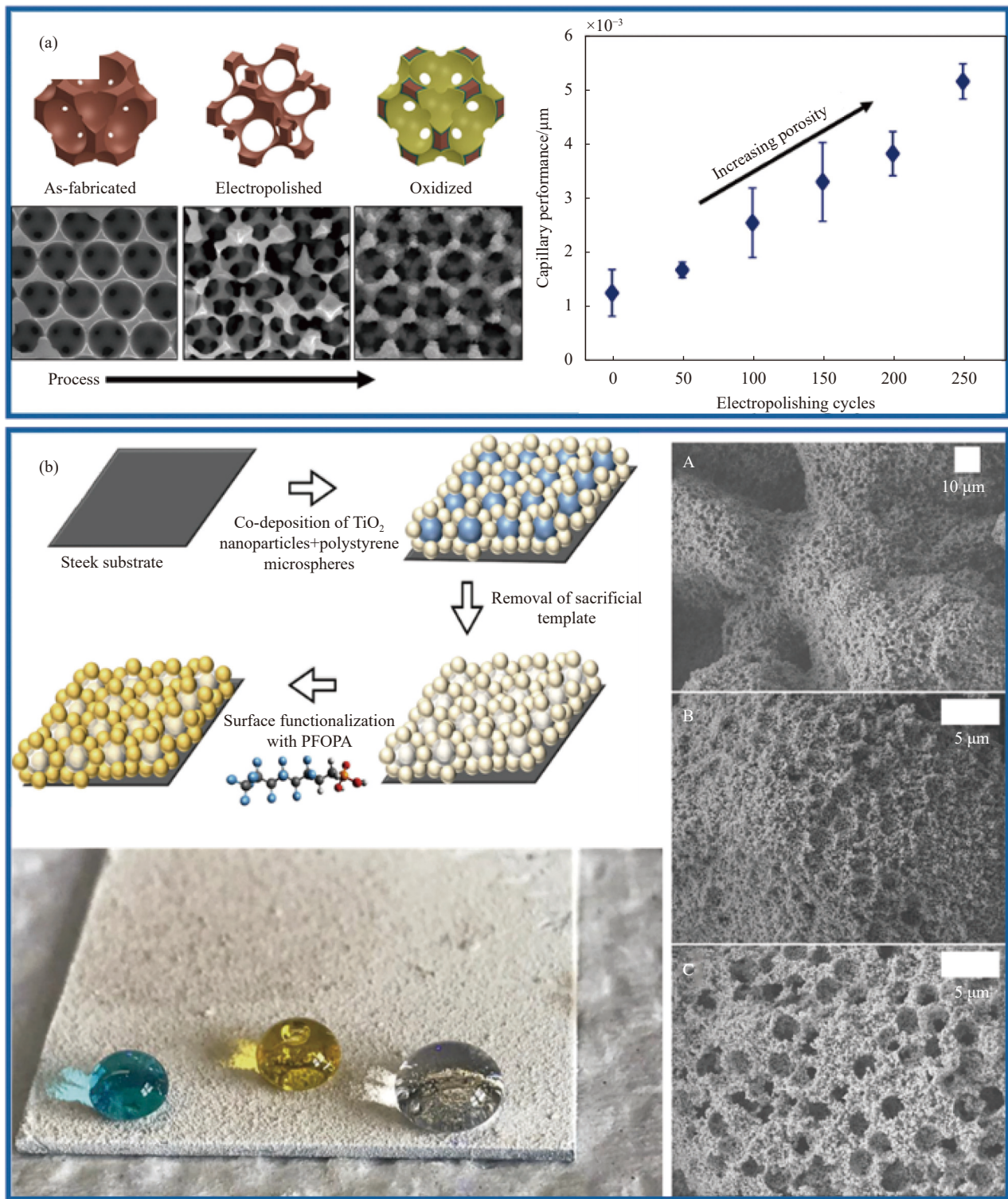
性的材料可用于含油污水的处理，包括油水混合物和油水乳液。

Chen 等^[73]使用三步法构建无机反蛋白石膜，再通过反蛋白石薄膜上接枝聚(3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)-block-聚(甲基丙烯酸六氟丁酯-co-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)嵌段共聚物，简称为 PMPS-b-P (HFBMA-co-EDEMA)，制备了一种 pH 响应可在超疏水和水下超疏油之间切换的透明智能表面。Pham 等^[108]将电化学与反蛋白石结构相结合，制备了多层有序的多孔铜材料(图 11(a))，由于液体渗透和亲水通道增加，其毛细管性能参数是典型的结晶反蛋白石的 5 倍。Douglas 等^[78]通过简单的喷涂-煅烧(两步法)，在低合金钢上制备无机反蛋白石膜，再使用全氟辛烷膦酸(PFOPA)对其进行表面改性。膜的微纳结构和低表面能结合，使改反蛋白石膜具备超疏水/超疏油的双疏性能(图 11(b))。Qi 等^[75]通过拉普拉斯通道，将水下超亲油的铜微纳米阵列与疏油的反蛋白石膜集成在一起，制备 Janus 光子软致动器(JPSA)。该材料展示出水下油滴的单向渗透性，并结合超亲油表面的溶胀和光子晶体，显示出颜色的角度依赖性。这项工作为水介质中油的定向运输和分离提供了一种有效的策略，并为软作动器/传感器的制备提供了启发。

2.2 高效吸附

相比与不溶于水的污染物，水溶性的污染物去除难度更大，如染料、重金属离子、有毒药物等。不仅难以生物降解，还可富集在水体、土壤、植物和动物体内，再通过食物链流向人体。造成潜在的安全隐患，对环境带来巨大负担。

以印染废水为例，印染废水通常由染料、盐类等化学物质组成。有毒的染料污染物是不可生物降解的，即使在低浓度下也会对生物体产生危害。印染工业的用水量很大，为节约成本及环保要求，通过水处理后的废水回用是印染工业的主要用水方式。工业印染废水的常用处理方式包括物理化学法(混凝法、吸附法)，化学法(氧化法、电化学法)和生化法。其中，吸附法是一种简单、有效、环保的方法。对吸附剂的要求包括吸附容量大、易回收、可重复利用及对不同种类染料的普适性。反蛋白石结构的高比表面积大大增加了污染物与吸附材料的接触面积；而相互链接的球形空腔，每一个都作为吸附单元，大大提高了吸附剂的吸附容量和吸附效率。



PFOPA—1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane-phosphonic acid

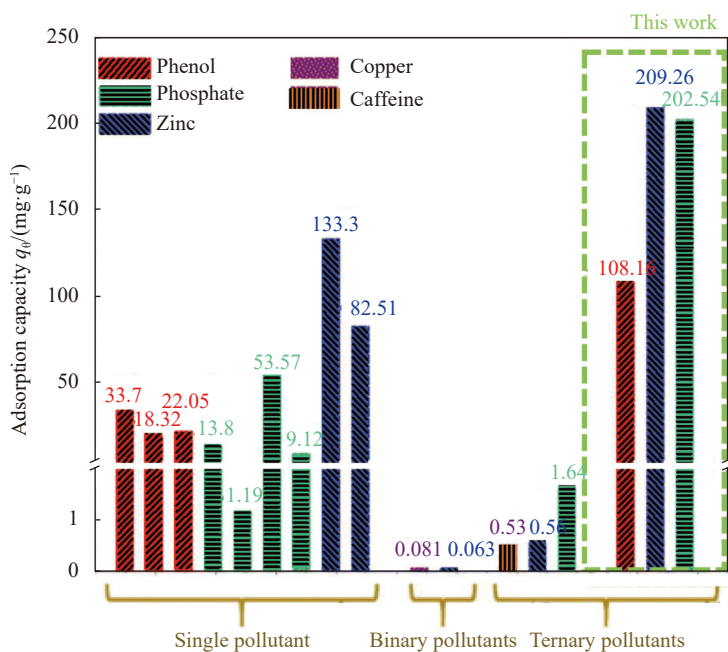
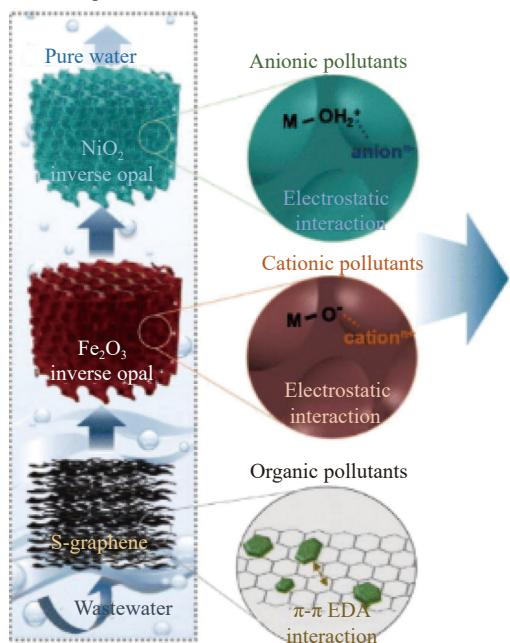
图 11 (a) 基于电化学制备的铜反蛋白石膜^[108]; (b) 具有疏水/疏油性质的反蛋白石结构膜^[78]

Fig. 11 (a) Copper IO membranes based on electrochemistry^[108]; (b) IO membranes with hydrophobic and oleophobic properties^[78]

Martínez 等^[33] 使用三步法构建平均孔径为 $3\ \text{mm}$ 的锡金属反蛋白石结构, 再利用化学浴在表面沉积非晶相的锰氧化物。与市售的锰氧化物粉末相比, 该材料对铅离子的吸附率提高了 3 倍。

Kim 等^[34] 报道了一种基于反蛋白石结构的新型一体式多污染物去除过滤器, 用于分散式水处理(图 12)。该一体式过滤器由 3 种吸附剂组成: S 掺杂石墨烯、 Fe_2O_3 IO 膜、 NiO_x IO 膜, 用于同时去

Inverse opal based all-in-one filter



EDA—Electron donor-acceptor

图 12 基于反蛋白石结构的一体式过滤器^[34]

Fig. 12 One-piece filter based on inverse opal structure^[34]

除水中的重金属、阴离子和有机污染物。Wang 等^[32] 利用水溶性胶体晶体模板制备反蛋白石吸附剂，再进一步通过傅氏反应 (Friedel-Crafts) 增加反蛋白石结构的比表面积，并在此基础上接枝二乙烯三胺。该材料可用于水体中水杨酸的去除，对水杨酸的吸附量约 900 mg/g，可在 30~40 min 内达到平衡，并且在 5 个吸附-解吸循环后仍具有较好的吸附性能。

反蛋白石结构的高比表面积大大增加了污染物与吸附材料的接触面积；与相同材质粉末吸附剂相比，IO 结构相互连接的球形空腔，每一个都作为吸附单元，大大提高了吸附剂的吸附容量和吸附效率；可通过二次改性大大提高吸附效果。

2.3 催化降解

光子晶体已经被证实具有独特的周期性结构，可促进光子捕获和控制光与物质的相互作用。光子晶体辅助半导体光催化作为一种先进的光子管理方法，其中 TiO₂ 光子晶体和反蛋白石结构的 TiO₂ 光催化剂被研究者们广泛研究^[109]。该方法将光捕获与具有大孔/中孔/微孔结构的材料相结合，提高质量传输和吸附性^[17]，从而大大提高材料的光催化降解性能^[36]。除此之外，大量研究在 TiO₂ IO 的基础上，掺杂或负载金属^[37] 或非金属^[35] 组分，通过光子局域效应和慢光效应的协同作用，

大大增强了光催化性能。相关研究证明反蛋白石的“蜂窝状”结构将增加材料的比表面积并增加光吸收性，而掺杂金属将使带隙减小，获得更高的催化活性^[37, 110]。

2.3.1 基于 TiO₂ 反蛋白石结构的光催化剂

Birnal 等^[36] 利用原子层沉积技术填充 PS 晶体模板，三步法制备 TiO₂ 反蛋白石结构。与平面 TiO₂ 薄膜相比，TiO₂ IO 膜对水中亚甲基蓝的催化降解效率提升 30%。在 TiO₂ IO 中掺杂，可进一步提高光催化能力。基于 TiO₂ IO 掺杂的策略可总结为 3 种：①在模板填充液中掺杂改性^[16, 37, 111-113]；②先制备反蛋白石结构，再通过原位生长^[112]、物理负载^[17, 114-115]、化学负载^[25, 74] 等形式引入其他组分进行改性；③利用蛋白石模板和填充液形成化学键改性^[35]。

Sun 等^[115] 将黑磷纳米粒子 (BPQDs) 作为量子点负载至 TiO₂ 反蛋白石结构中制备催化剂 BPQDs-IO TiO₂，用于水中罗丹明 B 的降解 (图 13(a))。由于复合材料内部的电子密度变化，电子可以从 BPQDs 定向转移到 TiO₂ IO。BPQDs 和 TiO₂ IO 的带隙能量和相对能带位置进一步提供了异质界面的高效电子传输通道，降低电荷转移的界面电阻，进而促进了活性氧化物质的产生。与纯 TiO₂ IO 相比，光催化性能提高了 3 倍。Poolwong 等^[16]

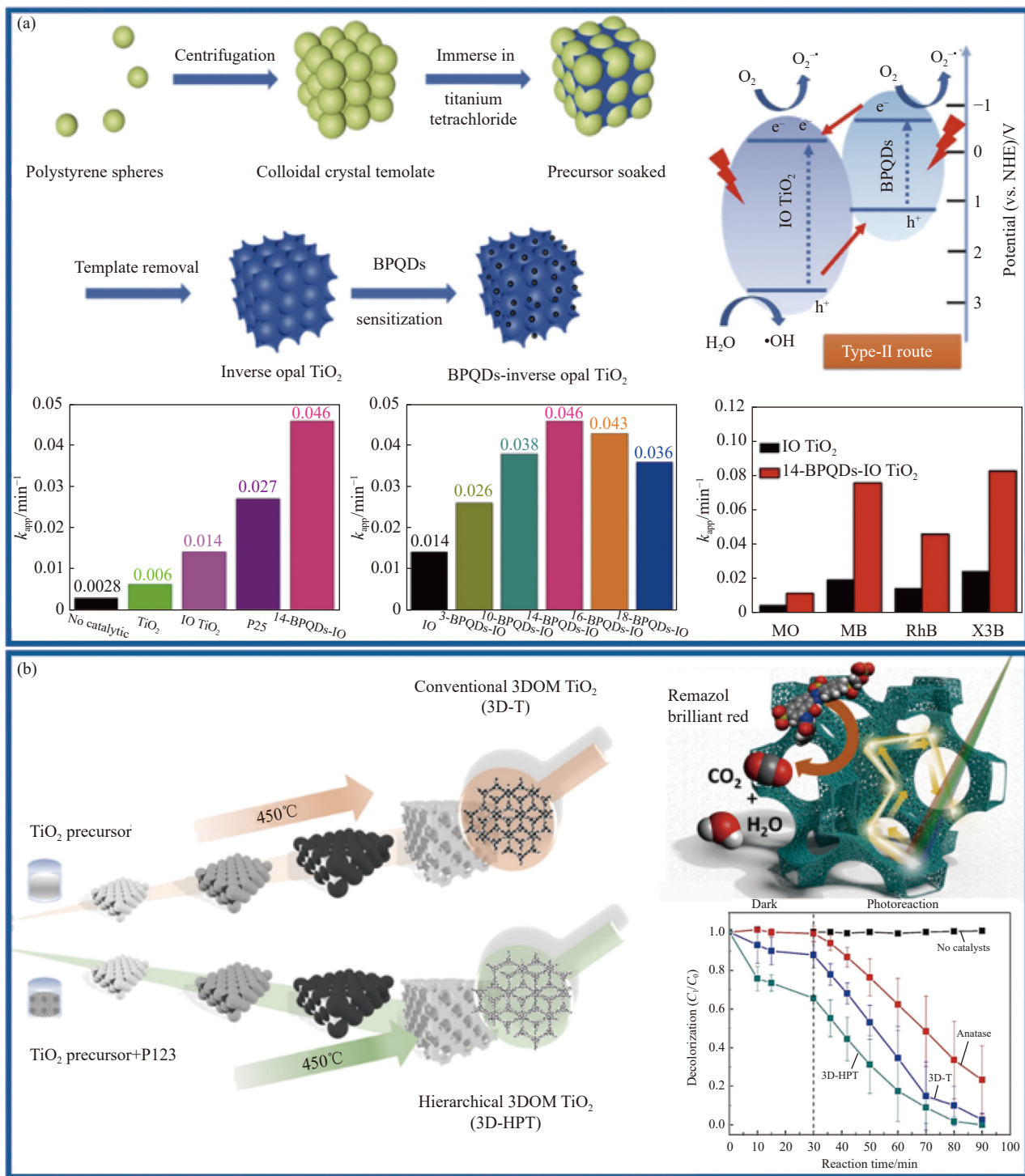


图 13 (a) 黑磷纳米粒子 (BPQDs)-IO TiO₂ 的构筑和光催化性能^[115]; (b) 引入嵌段聚合物制备分级 3D 介孔 TiO₂ IO (3D-HPT) 及对染料的催化降解性能^[16]

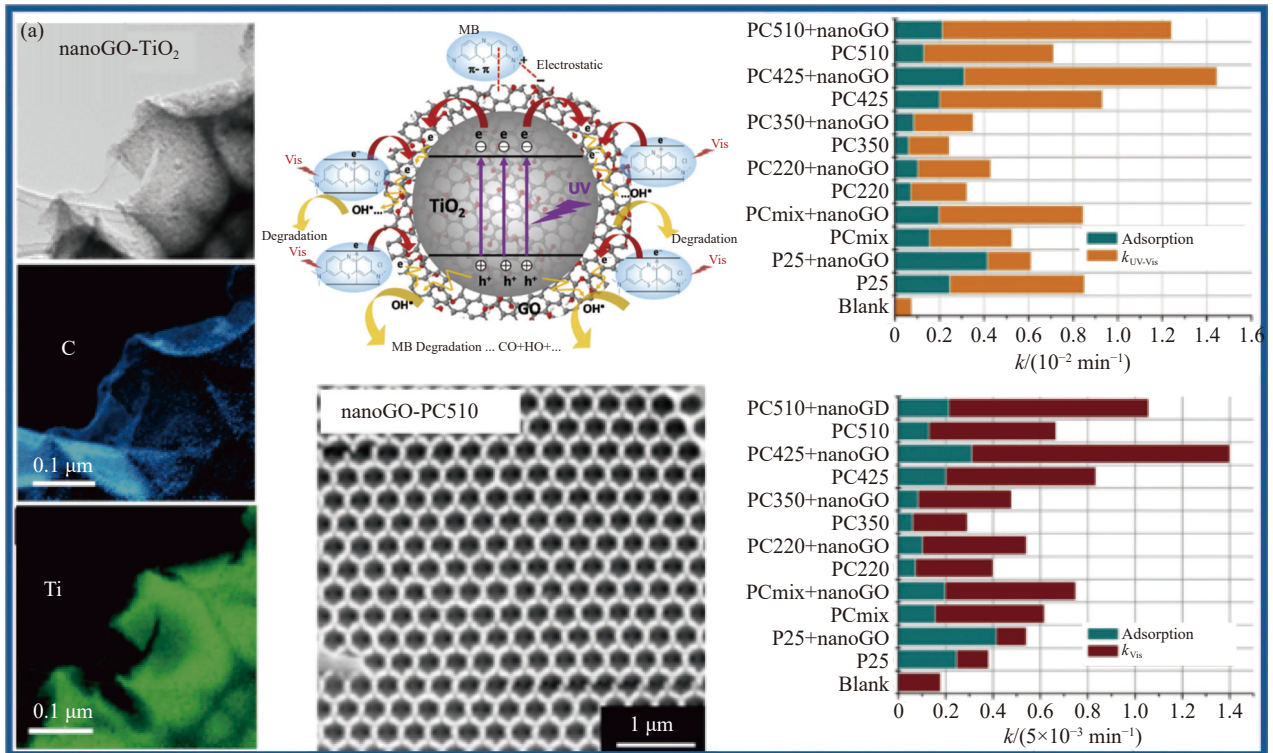
Fig. 13 (a) Construction and photocatalytic performance of black phosphorus nanoparticles (BPQDs)-IO TiO₂^[115]; (b) Preparation of the hierarchical 3D macro-porous TiO₂ IO by introducing block polymers (3D-HPT) and its catalytic degradation performance of dyes^[16]

用 PMMA 制备蛋白石模板, 在模板填充液中掺入嵌段共聚物 Pluronic P123 作为额外致孔剂, 最后

通过煅烧去除 PMMA 和 Pluronic P123。获得由宏观和介观/微观孔隙组成的 TiO₂ 三维分级介孔结

构(图 13(b))。该多孔结构在太阳光照射下可高效催化降解染料雷马素艳红。Zhang 等^[37]在模板填充液中掺杂 $Mg(NO_3)_2$ 组分, 制备“蜂窝状” $Mg-TiO_2$ 反蛋白石, 用于在紫外光下对染料罗丹明 B 高效催化降解, 并且在可见光下实现了 100% 灭活细菌的水消毒。与块状产物相比, 反蛋白石结构增加了比表面积并增加强光吸收性, 而掺杂 Mg^{2+} 后带隙减小, $Mg-TiO_2$ IO 显示出更高的催化活性。Diamantopoulou 等^[17]通过对流蒸发诱导共组

装方法制备了不同孔径的、有序光子带隙 TiO_2 IO 薄膜, 并利用氧化石墨烯纳米胶粒 (nano GO) 对其进行表面功能化, 利用 GO 的吸附性能和界面电子从 TiO_2 向 GO 纳米片转移的协同作用, 大大提高了 TiO_2 IO 膜对染料亚甲基蓝的催化降解效果(图 14(a))。负载过渡金属的半导体(如 TiO_2) 用作光催化剂时, 常存在催化活性不理想和金属浸出不良等问题。基于此, Zhou 等^[35]制备了具有分层大中孔的空心半球结构的新型三维 Si 掺杂



TiO_2 IO are named as PC220, PC350, PC425 and PC510, according to the diameter of the PS colloidal sphere; PCmix stands for the disordered TiO_2 IO; P25 denote the commercially P25 TiO_2 powders; k —The apparent rate constants; MB—Methylene blue; GO—Graphene oxide

图 14 (a) 氧化石墨烯纳米胶粒表面功能化的 TiO_2 反蛋白石膜 (nano GO-PC)^[17]; (b) 空心半球形结构 Si 掺杂 TiO_2 (HHS-Si/ TiO_2) 的构筑策略和催化性能^[35]

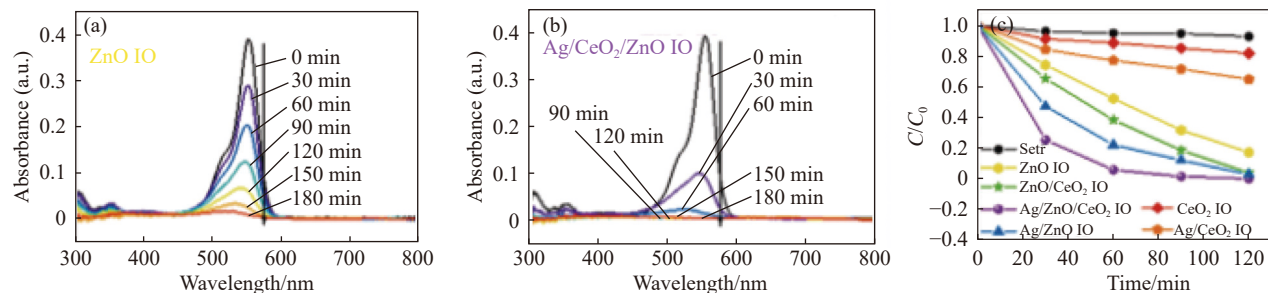
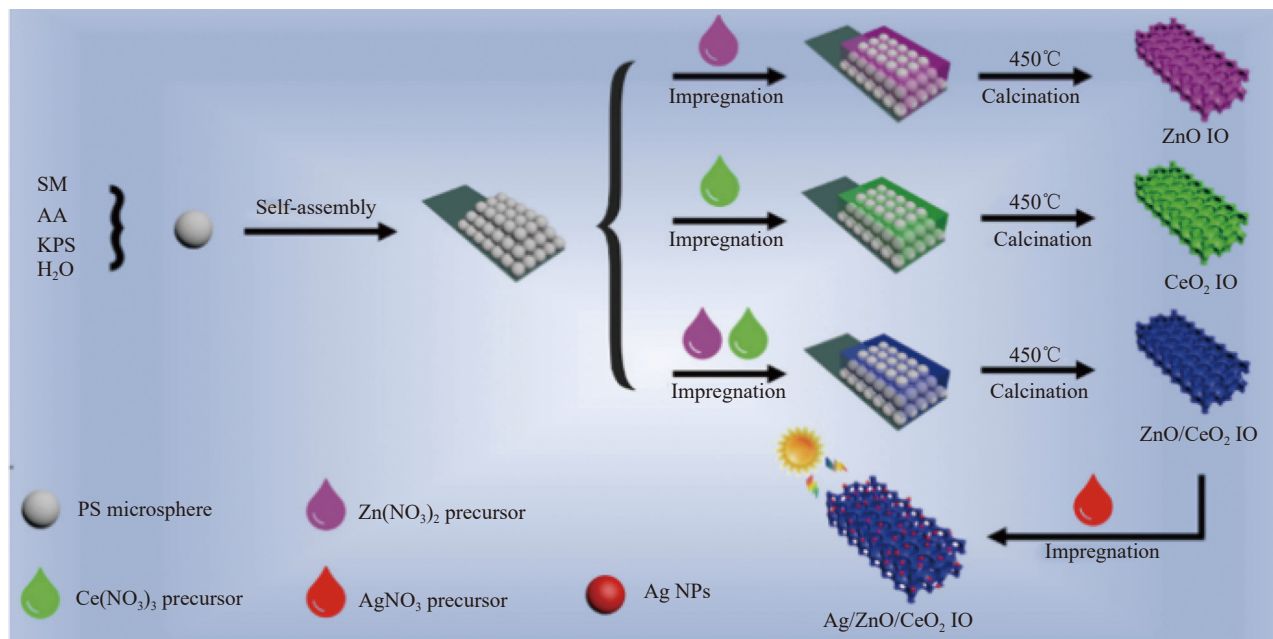
Fig. 14 (a) Graphene oxide nanocolloids (nano GO) surface-functionalized TiO_2 IO^[17]; (b) Construction strategy and catalytic performance of the hollow hemispherical structured Si-doped TiO_2 (HHS-Si/ TiO_2)^[35]

TiO₂ 材料 (HHS-Si/TiO₂), 用于高效光催化活化硫酸盐化合物, 快速降解药物卡马西平 (CBZ) (图 14(b))。与使用聚合物球模板制备 TiO₂ IO 不同, SiO₂ 蛋白石模板可以提供纳米孔限域效应, 抑制煅烧过程中 TiO₂ 的生长, 此外 SiO₂/TiO₂ 界面处的 Si—O—Ti 键可以进一步阻碍晶粒生长。

2.3.2 其他反蛋白石结构的光催化剂

在光催化的研究过程中, 为解决光生电子空穴复合严重及单个光催化剂氧化还原能力低导致总的光催化反应效率很低的问题, 发展出各种异

质结催化剂。2019年, 余家国课题组^[116-117]首次提出了 S 型异质结的概念, 并对其光催化性能进行了研究。构建 S 型异质结和增加比表面积被认为是提高光催化性能的有效策略。Xu 等^[113]制备反蛋白石结构的 S 型异质结——Ag/ZnO/CeO₂ IO (图 15)。利用复合材料的协同效应有效提高了电子吸附能力, Ag 纳米粒子 (Ag NPs) 的表面等离子体共振 (SPR) 效应增强了其光利用率, 从而提高了光催化活性。与 ZnO IO 相比, 对罗丹明 B 的催化降解效率提高了 2.7 倍。



SM—Styrene; AA—Methacrylic acid; KPS—Potassium persulfate; Ag NPs—Ag nanoparticles; Setr—Blank experiments; C₀, C—Initial (*t* = 0) and residual (*t* time) concentrations of RhB

图 15 反蛋白石结构的 S 型异质结——Ag/ZnO/CeO₂ IO 的构建策略及对染料的催化降解性能^[113]

Fig. 15 Construction strategy and catalytic degradation performance of dyes of S-type heterojunction—Ag/ZnO/CeO₂ IO^[113]

与异质结相比, 同质结规避了界面稳定性的问题, 也是提高纳米结构金属氧化物光催化剂效率的有效策略。Pylarinou 等^[111]制备了具有反蛋白石结构的同质结——Mo-BiVO₄/Ca-BiVO₄, 应用于在可见光下对四环素和环丙沙星广谱抗生素及水杨酸的光电催化降解。光电化学测试表明, 在

光电流产生和慢光子辅助可见光激活光催化降解方面, 纳米结构同质结 Mo-BiVO₄/Ca-BiVO₄ 的性能大大优于其各自的成分。

Du 等^[26]将漆酶被固定在新型磁性 3D 聚乙二醇二丙烯酸酯-壳聚糖反蛋白石水凝胶 (LAC@MPEGDA@CS@IOH) 上 (图 16(a))。与游离漆酶相

比, 这种固定化漆酶的催化剂对内分泌干扰物——双酚 A (BPA) 的降解性能显著提高, 并且 pH 和温度的应用范围更广泛。10 次循环后其相对活性仍保持在 70.4%。Chen 等^[112] 通过三步法制备掺杂苯胺黑的 PVDF 反蛋白石结构, 再原位生

长 ZnO 纳米粒子得到 ZnO/AB-PVDF IO, 对药物四环素有较好的降解性能 (图 16(b))。该材料通过光子局域效应和慢光效应的协同作用, 大大增强了光催化性能。与 ZnO 薄膜相比, ZnO/0.5 AB-PVDF IO (Z0.5 A) 的光催化效率提高 1.63 倍; 再将

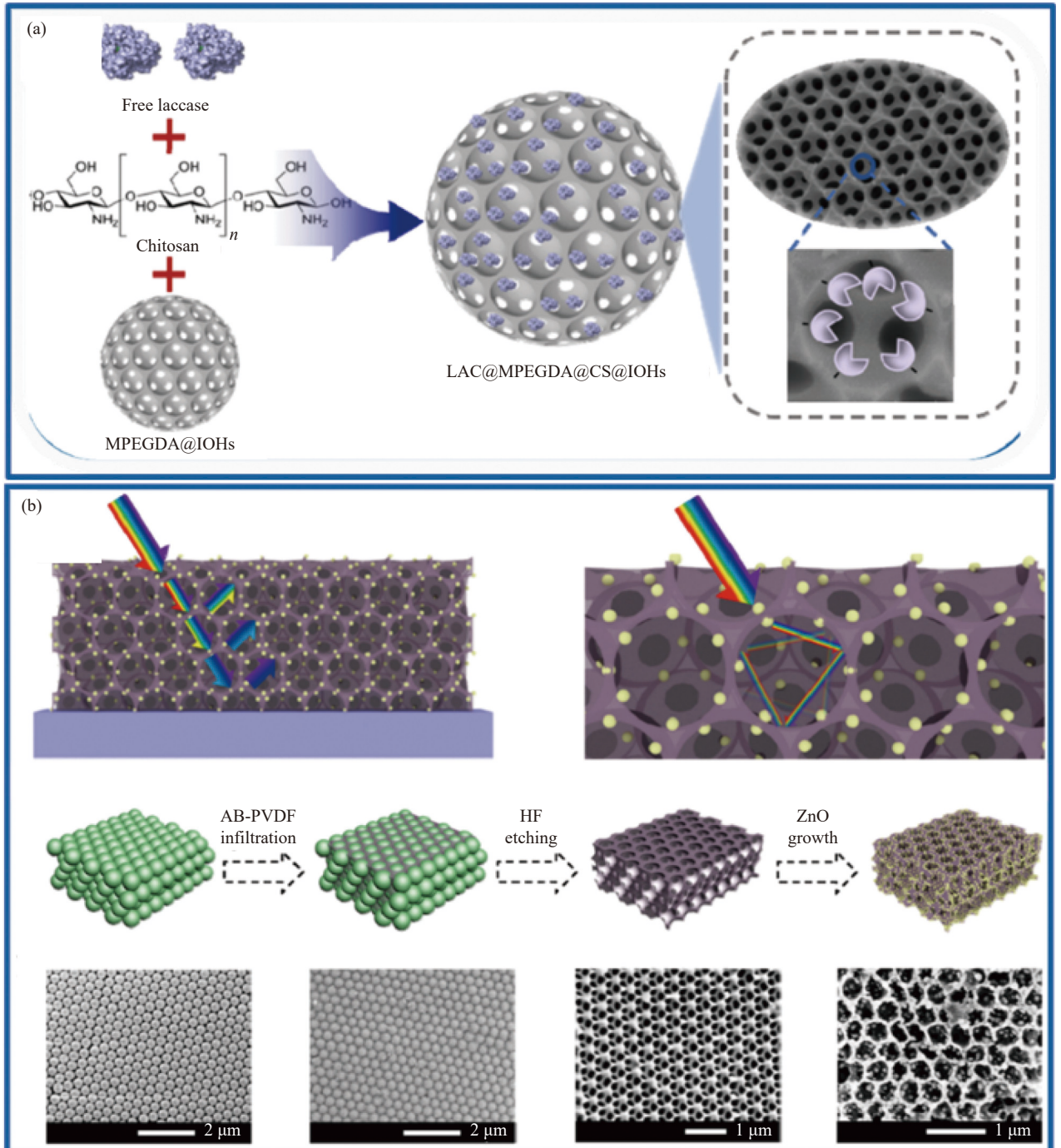


图 16 (a) 漆酶固定的反蛋白石水凝胶 (LAC@MPEGDA@CS@IOH) 的制备^[25]; (b) 氧化锌负载苯胺黑-聚偏氟乙烯反蛋白石 (ZnO/AB-PVDF IO) 的制备策略及光催化性能的增强^[112]

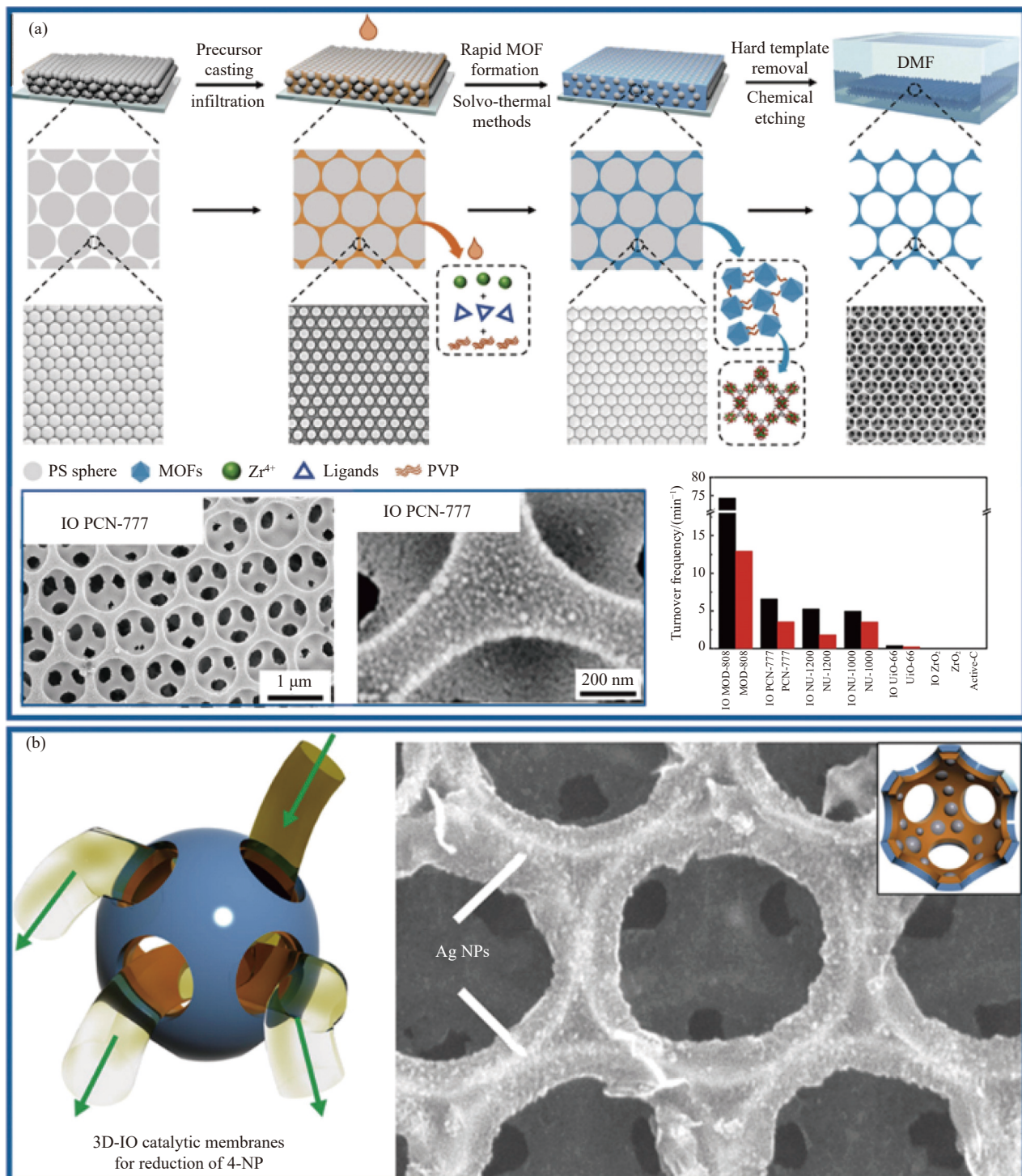
Fig. 16 (a) Preparation of immobilization of laccase on the poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA)-chitosan (CS) inverse opal hydrogel (LAC@MPEGDA@CS@IOH) and their catalytic degradation performance of bisphenol contaminants^[25];

(b) Preparation strategy and photocatalytic performance of ZnO/the aniline black-poly(vinylidene fluoride) (AB-PVDF) IO^[112]

其与微反应器结合，实现了 5.85 倍的增加。

Wang 等^[20]将反蛋白石结构与金属有机框架

(MOFs) 相结合，报道了一种通用且有效的合成反蛋白石金属有机框架 (IO MOF) 的方法 (图 17(a))。



DMF—Dimethyl fumarate; PS—Polystyrene; PVP—Polyvinyl pyrrolidone; PCN-777—A zeo type mesoporous Zr-containing MOF; MOD-808, PCN-777, UN-1200, NU-1000, UiO-6—A series of inverse opal zirconium-based MOFs with intrinsic micro- and/or meso-pores; IO+MOFs—MOFs material with inverse opal structure; ZrO₂—Commercial ZrO₂ powder; Active C—Activated carbon

图 17 (a) 合成反蛋白石金属有机框架 (IO MOF) 的通用策略和对 4-硝基苯酚 (4-NP) 的水解速率^[20]; (b) 基于多巴胺层原位生长银纳米粒子 (Ag NPs) 的 IO 膜^[18]

Fig. 17 (a) General strategy for the synthesis of inverse opal metal-organic frameworks (IO MOFs) and hydrolysis of 4-nitrophenol (4-NP)^[20]; (b) IO membranes based on dopamine layer-based in-situ growth of Ag nanoparticles (Ag NPs)^[18]

该方法基于逐步模板形成、前体渗透、溶剂热反应和化学蚀刻，可制备一系列具有微孔、中孔的反蛋白石锆基 MOF。与原始 MOF 相比，IO MOF 对有机磷聚集体的吸附、催化和降解效率显著提高。Choi 等^[18]用三步法制备 PUA 反蛋白石结构膜，在甲醇/Tris 缓冲液中对内外孔进行多巴胺改性，以 PDA 层作为次级反应平台，进一步原位生长 Ag 纳米颗粒(图 17(b))，用于在 NaBH₄ 存在下将 4-硝基苯酚(4-NP)还原成其氨基衍生物。Shen 等^[14]制备负载酞菁铜的聚(丙烯酸-丙烯酰胺共聚物)水凝胶反蛋白石珠(CuPc-PACA HIOBs)，用于在可见光照射下对阴、阳离子染料的光催化降解(图 18)。反蛋白石结构的慢光效应可以增加催化剂与可见光的接触时间，从而提高光的吸收和利用效率。有序的多孔支架为铜酞菁(CuPc)负载提供了更多的活性位点，以进一步提高光激发电子-空穴对的分离效率。

光催化的原理是通过光来激发 TiO₂ 等化合物半导体，利用它们产生的电子和空穴来参加氧化还原反应。增加材料的光吸收性能和光利用率是提高光催化效率的重要方法。反蛋白石是一种光子晶体，具有 IO 结构的光催化剂，其独特的层次

结构使光在 IO 结构中多次散射，有利于光与物质的相互作用，进而提高了光的利用效率^[110]；相互连通的网路结构通过增强分子扩散动力学提高传质效率，大表面积提供了更多的活性位点，从而光催化性能大大提高^[118]。

2.4 水质检测

光子晶体由于其独特的光学性质，在荧光传感器的制备中得到了广泛的应用^[44, 46]。将光子晶体作为特殊的光学材料与其他识别技术相结合，在重金属检测领域取得了一些进展。

李巧荣^[39]设计并合成了金属离子敏感的有机功能小分子罗丹明类衍生物，填充至 SiO₂ 反蛋白石光子晶体中，制备出能高效检测金属离子的荧光传感薄膜。该策略中，利用罗丹明类衍生物对不同金属的络合能力不同，实现选择性检测；光子晶体的慢光子效应放大罗丹明衍生物与金属离子络合产生的荧光；反蛋白石结构提高了金属离子的扩散速率，最终实现对金属离子的高灵敏、高选择性及快速传感。Li 等^[40]基于尿素酶催化的高效性和具有 pH 敏感性的反蛋白石聚合光子晶体(IOPPC)，开发了一种可视、超灵敏、可重复使用的方法，用于测定水中痕量 Hg(II)(5×10⁻¹⁶ g/L)

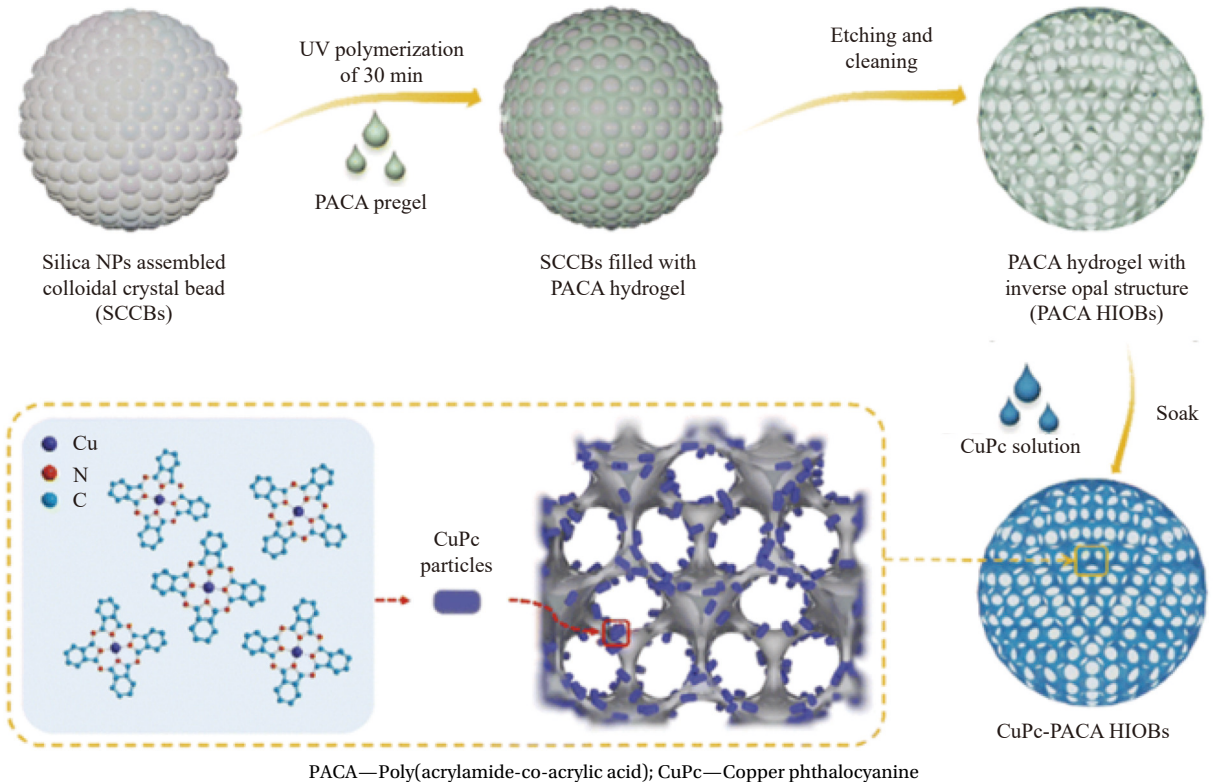


图 18 负载酞菁铜的聚(丙烯酸-丙烯酰胺共聚物)水凝胶反蛋白石珠(CuPc-PACA HIOBs)的制备^[14]

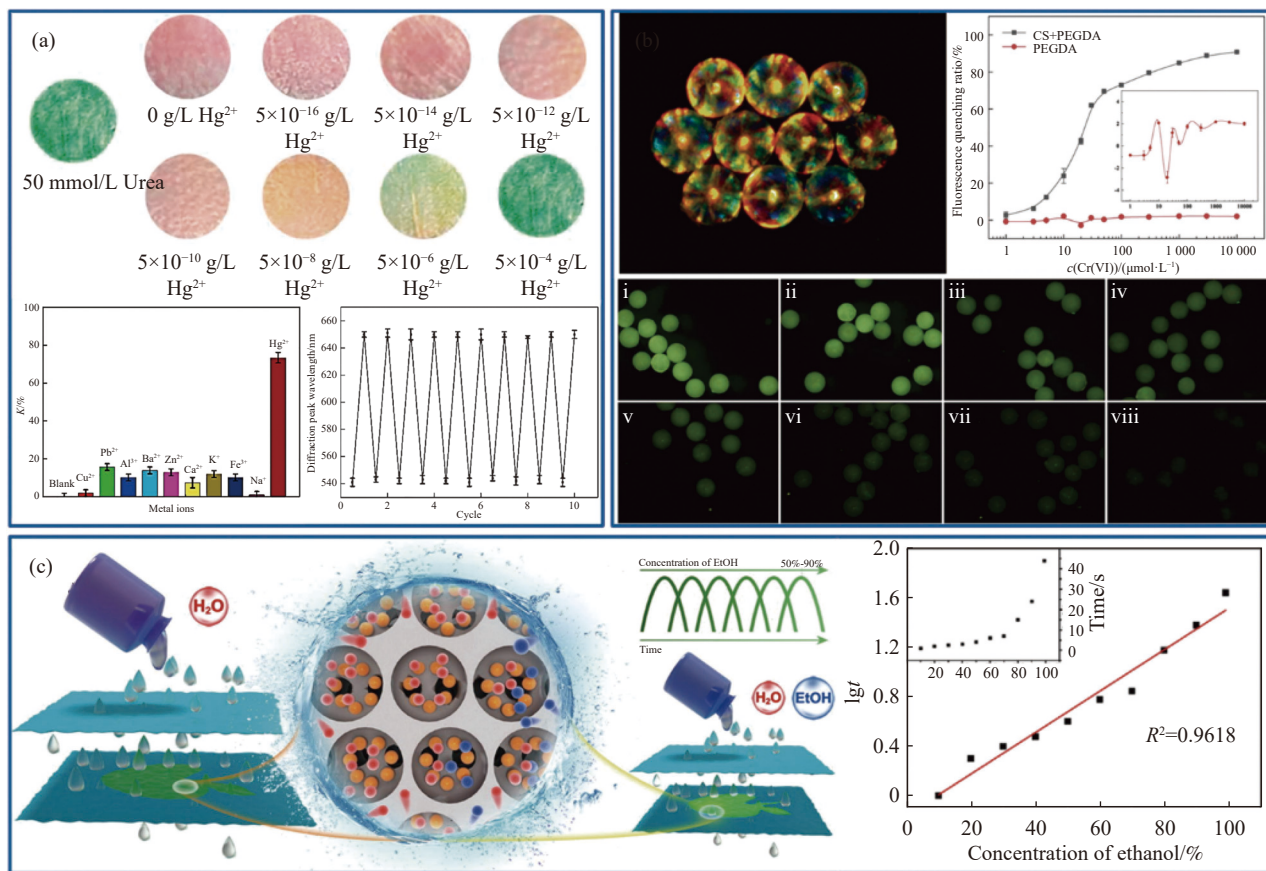
Fig. 18 Preparation of the poly(acrylamide-acrylic copolymer) hydrogel inverse opal beads loaded with CuPc (CuPc-PACA HIOBs)^[14]

(图 19(a))。具体方法是制备 pH 敏感反蛋白石晶体 IOPPCs, 在尿素溶液达到溶胀平衡; 加入脲酶和汞离子的混合溶液, 利用汞离子抑制尿素水解, 抑制溶液中产生铵离子和碳酸氢根离子导致 pH 变化, 从而导致 IOPPCs 的红移, 颜色显著变化。Li 等^[38] 利用卟啉作为荧光探针结合光子晶体的特殊光学特性, 制备卟啉渗透的二氧化硅反蛋白石光子晶体 (TPP-SiO₂ IOPC) 作为固体光学传感器, 用于检测水体中 Hg(II) 的快速、便捷检测, 反蛋白石结构将卟啉的荧光强度增加 28.9 倍。

Su 等^[119] 基于重金属离子 Cr(VI) 对壳聚糖固有荧光的猝灭机制, 利用微流控技术、三步法制备了新型基于壳聚糖的反蛋白石颗粒 (IOP) 用于 Cr(VI) 检测 (图 19(b))。Chi 等^[120] 制备了基于咪唑的二氧化硅反蛋白石光子晶体 (IOPC) 传感器,

可用于水中 Cu(II) 浓度的特异性检测。传感机制是当纳米孔吸附铜离子时, 功能单体咪唑会与铜离子螯合, 形成扁平的四边形结构。IOPC 的纳米孔收缩, 导致衍射峰的红移以完成视觉响应传感。Hongbo 等^[121] 制备了新型聚醚砜/聚丙烯酸反蛋白石光子晶体, 用于水中乙醇浓度的可视化检测 (图 19(c))。该设计利用溶剂的选择性渗透、氢键和毛细管作用来实现反射光谱的变化。这种特殊性质, 使该材料或可扩展为可信赖的加密设备。

反蛋白石作为光子晶体, 具有可调的光学性质和稳定的光学信号, 这使其成为分析检测领域中一种理想的材料^[122]。作为水质传感器, 其优势体现在: 周期排列的大孔, 弥补了大分子难以进入微孔、介孔的问题, 降低了液体在孔道内的扩



CS—Chitosan; PEGDA—Polyethylene glycol diacrylate; $c[\text{Cr}(\text{VI})]$ —The concentration of Cr(VI); t —Response time; R^2 —Coefficient of determination; $K = (\lambda_1 - \lambda_{\text{ion}}) / (\lambda_1 - \lambda_0)$, where λ_0 is the original peak position of the IOPPCs, λ_1 is the peak position of the IOPPCs immersed in the solution of urea with urease, λ_{ion} is the peak position of the IOPPCs after adding various metal ions; IOPPCs means the pH-sensitive inverse opal polymeric photonic crystals

图 19 (a) 用于水中 Hg(II) 浓度可视化检测的反蛋白石聚合光子晶体 (IOPPC)^[40]; (b) 用于 Cr(VI) 检测的壳聚糖反蛋白石颗粒 (IOP)^[119]; (c) 用于水中乙醇浓度检测的新型聚醚砜/聚丙烯酸反蛋白石光子晶体^[121]

Fig. 19 (a) Inverse opal polymeric photonic crystals (IOPPCs) for visual detection of Hg(II) concentrations in water^[40]; (b) Chitosan inverse opal particles (IOPs) for Cr(VI) detection^[119]; (c) Novel polyethersulfone/polyacrylic acid inverse opal photonic crystals for the detection of ethanol concentration in water^[121]

散阻力,大大缩短响应时间^[123];较大的比表面积和大孔,为反应提供了大量的微反应腔,可用作痕量检测;利用光子晶体的特性,IO结构溶胀或收缩将导致衍射峰的红移以完成视觉响应传感。

3 结论

反蛋白石结构具有孔隙率高、比表面积大、孔径均匀易调控的物理性质及作为光子晶体具备的特殊光学性质,赋予其在水处理领域更多的可能性。随着研究的不断深入,越来越多的新材料、新工艺、新技术被用来制备高性能的反蛋白石结构(IO)材料,应用于水处理。但绝大多数对于IO的研究,还停留在实验室阶段。存在的问题包括:

(1)目前常用来组装模板的胶体微球多为SiO₂或高聚物粒子,需要经过合成、离心、洗涤、干燥等多道工序制备,技术成熟但耗时较长。并且需要严格控制滴加速度、温度等反应条件,其粒径大小无法精确控制;

(2)晶体模板的组装常需要耗费大量时间,对设备、环境温湿度的要求较高。并且,晶体模板厚度不易控制,增加组装面积和厚度常会带来结构的缺陷;而厚度较小会导致IO膜力学性能的不足;

(3)模板去除的时效和IO结构的稳定性。SiO₂模板常使用腐蚀性较强的氢氟酸去除;而聚合物模板的常用有机溶剂或高温煅烧的方法去除。溶剂法常需要耗费较长时间才能将晶体模板去除干净,由于溶剂具有强腐蚀性或强溶解性,会对IO结构造成一定影响;高温煅烧易造成骨架收缩、有序结构的崩塌;

(4)发展新填充材料,设计合理的反蛋白石结构,构建具有高催化性能的反蛋白石骨架,利用光子局域效应和慢光效应的协同作用增强了光催化性能。

以上问题的解决,将大大促进IO结构材料在水处理上的应用。

参考文献:

[1] SLATER A G, COOPER A I. Function-led design of new porous materials[J]. *Science*, 2015, 348(6238): aaa8075.

[2] 邓诗琴, 赵春霞, 向东, 等. 乳液模板法制备油水分离用多孔材料研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(S1): 292-296.

DENG Shiqin, ZHAO Chunxia, XIANG Dong, et al. Progress of porous materials for oil-water separation by emulsion template method[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(S1): 292-296.

[3] 颜肖潇. Pickering 乳液凝胶模板法制备多孔材料及其在太阳能界面蒸发中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.

YAN Xiaoxiao. Application in solar interfacial evaporation gel-templated porous materials and preparation of attractive pickering emulsion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022(in Chinese).

[4] GUPTA A D, KIRTI N, KATIYAR P, et al. A critical review on three-dimensional cellulose-based aerogels: Synthesis, physico-chemical characterizations and applications as adsorbents for heavy metals removal from water[J]. *Cellulose*, 2023, 30(6): 3397-3427.

[5] JIANG F, HSIEH Y L. Cellulose nanofibril aerogels: Synergistic improvement of hydrophobicity, strength, and thermal stability via cross-linking with diisocyanate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2825-2834.

[6] ZHAO X, SU Y, CAO J, et al. Fabrication of antifouling polymer-inorganic hybrid membranes through the synergy of biomimetic mineralization and nonsolvent induced phase separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(14): 7287-7295.

[7] 陈文娟. 抗污染自清洁膜表面的仿生构建及油水分离过程强化研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.

CHEN Wenjuan. Bioinspired construction of antifouling and self-cleaning membrane surfaces and process intensification for oil/water separation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012(in Chinese).

[8] 刘媛. 基于表面偏析功能化超滤膜的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.

LIU Yuan. Study on the performance of functional ultrafiltration membranes fabricated by surface segregation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015(in Chinese).

[9] 陈赛赛. 铜 MOFs 及其衍生多孔材料对水中磺胺及对乙酰氨基酚的电化学分析性能[D]. 南京: 南京理工大学, 2022.

CHEN Saisai. Copper MOFs and their derived porous materials for electrochemical analysis of sulfanilamide and acetaminophen in water[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2022(in Chinese).

[10] 王东东. 锆基金属有机框架对水中染料的吸附性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.

WANG Dongdong. Study on adsorption performance of zirconium-based metal organic framework for dyes in water[D]. Shanghai: Donghua University, 2023(in Chinese).

[11] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(20): 2059-2062.

[12] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Physical Review*

- Letters, 1987, 58(23): 2486-2489.
- [13] CAI Z, LI Z, RAVAINÉ S, et al. From colloidal particles to photonic crystals: Advances in self-assembly and their emerging applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(10): 5898-5951.
- [14] 何文玉, 马万彬, 向娇娇, 等. 基于反蛋白石结构的膜制备及应用研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(6): 2556-2570.
- HE Wenyu, MA Wanbin, XIANG Jiaojiao, et al. Research progress in preparation and application of functional films based on inverse opal structure[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(6): 2556-2570(in Chinese).
- [15] PHILLIPS K R, SHIRMAN T, AIZENBERG M, et al. Silica-titania hybrids for structurally robust inverse opals with controllable refractive index[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(1): 109-116.
- [16] POOLWONG J, KIATBOONYARIT T, ACHIWAWANICH S, et al. Three-dimensional hierarchical porous TiO₂ for enhanced adsorption and photocatalytic degradation of remazol dye [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(7): 1715.
- [17] DIAMANTOPOULOU A, SAKELLIS E, ROMANOS G E, et al. Titania photonic crystal photocatalysts functionalized by graphene oxide nanocolloids [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 240: 277-290.
- [18] CHOI G H, RHEE D K, PARK A R, et al. Ag nanoparticle/polydopamine-coated inverse opals as highly efficient catalytic membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(5): 3250-3257.
- [19] SEN T, TIDDY G J T, CASCI J L, et al. One-pot synthesis of hierarchically ordered porous-silica materials with three orders of length scale [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(38): 4649-4653.
- [20] WANG C, ZHANG H, WANG Y, et al. A general strategy for the synthesis of hierarchically ordered metal-organic frameworks with tunable macro-, meso-, and micropores [J]. *Small*, 2023, 19(3): 2206116.
- [21] FAN S, HE W, LIU G, et al. Preparation of a new PVDF membrane with inverse opal structure for high-precision separation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 129: 211-226.
- [22] GAILLOT D P, SUMMERS C J. *Atomic layer deposition of nanostructured materials*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2011: 345-376.
- [23] FREYMANN G V, KITAEV V, LOTSCH B V, et al. Bottom-up assembly of photonic crystals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2528-2554.
- [24] 李会鹏, 孙新宇, 赵华, 等. 反蛋白石结构光催化剂的制备与应用进展 [J]. *分子催化*, 2021, 35(1): 65-75.
- LI Huipeng, SUN Xinyu, ZHAO Hua, et al. Preparation and application of inverse opal photocatalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2021, 35(1): 65-75(in Chinese).
- [25] AGUIRRE C I, REGUERA E, STEIN A. Tunable colors in opals and inverse opal photonic crystals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(16): 2565-2578.
- [26] DU M, LIU J, WANG Q, et al. Immobilization of laccase on magnetic PEGDA-CS inverse opal hydrogel for enhancement of bisphenol A degradation in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 147: 74-82.
- [27] CAI Z, XIONG Z, LU X, et al. In situ gold-loaded titania photonic crystals with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 2(2): 545-553.
- [28] 张莹, 韩异祥. *现代膜技术与水处理工艺* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 99-184.
- ZHANG Xuan, HAN Yixiang. *Modern membrane technology and water treatment process* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 99-184(in Chinese).
- [29] WANG X, HUSSON S M, QIAN X, et al. Inverse colloidal crystal ultrafiltration membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 93: 33-41.
- [30] WANG X, HUSSON S M, QIAN X, et al. Inverse colloidal crystal microfiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365(1): 302-310.
- [31] HE W Y, FAN S, LIU G J, et al. Preparation and properties of poly(vinylidene fluoride) membrane with inverse opal-like structure [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122446.
- [32] WANG X, GUO Y, NAN X, et al. Preparation of inverse opal adsorbent by water-soluble colloidal crystal template to obtain ultrahigh adsorption capacity for salicylic acid removal from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 362-369.
- [33] MARTÍNEZ M G A, BUENO J DE J P, REZA E M, et al. Lead adsorption in manganese oxides as powders and coatings supported on silica gel beads and tin inverse opal-like structures [J]. *Current Analytical Chemistry*, 2021, 17(6): 831-838.
- [34] KIM H J, HAN G S, KIM J, et al. Inverse opal-structured all-in-one water purification filter designed for the effective removal of multi-pollutants [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 52: 103496.
- [35] ZHOU Y, ZHANG H, WU L, et al. Hollow hemispherical Si-doped anatase for efficient carbamazepine degradation via photocatalytic activation of peroxydisulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141234.
- [36] BIRNALL P, MARCO DE LUCAS M C, POCHARD I, et al. Photocatalytic properties of atomic layer deposited TiO₂ inverse opals and planar films for the degradation of

- dyes[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 145693.
- [37] ZHANG Y, WANG L, LIU D, et al. Morphology effect of honeycomb-like inverse opal for efficient photocatalytic water disinfection and photodegradation of organic pollutant[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 444: 42-52.
- [38] LI H, XU Z, SUN N. Porphyrin-infiltrated SiO₂ inverse opal photonic crystal as fluorescence sensor for selective detection of trace mercury ion[J]. *Optical Materials*, 2021, 122: 111696.
- [39] 李巧荣. 罗丹明类衍生物填充的 SiO₂ 反蛋白石光子晶体荧光薄膜高效检测金属离子[D]. 西安: 延安大学, 2019.
LI Qiaorong. Fluorescence film sensor for highly effective detection of metal ions based on Rhodamine derivative infiltrated SiO₂ inverse opal photonic crystals[D]. Xi'an: Yan'an University, 2019(in Chinese).
- [40] LI L, DONG X, LIU Z, et al. Visual and ultrasensitive detection of mercury ions based on urease catalysis and responsive photonic crystals[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 195: 109676.
- [41] YEO S J, CHOI G H, YOO P J. Multiscale-architected functional membranes utilizing inverse opal structures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17111-17134.
- [42] LAMER V K. Model of nanocrystal formation in solution by burst nucleation and diffusional growth[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1952, 44: 1270-1280.
- [43] JEONG U, WANG Y, IBISATE M, et al. Some new developments in the synthesis, functionalization, and utilization of monodisperse colloidal spheres[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(12): 1907-1921.
- [44] WANG Y, YU Y, GUO J, et al. Bio-inspired stretchable, adhesive, and conductive structural color film for visually flexible electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 2000151.
- [45] LIU J, WAN L, ZHANG M, et al. Electrowetting-induced morphological evolution of metal-organic inverse opals toward a water-lithography approach[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(7): 1605221.
- [46] DIAO Y Y, LIU X Y, TOH G W, et al. Multiple structural coloring of silk-fibroin photonic crystals and humidity-responsive color sensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(43): 5373-5380.
- [47] HAN D, LI Q, WANG E, et al. The evolution of NiMo unsupported catalysts with 3DOM structure for thiophene hydrodesulfurization[J]. *Catalysis Today*, 2022, 405-406: 329-336.
- [48] SHI T, CHEN Z, XU J, et al. Research on factors of influencing the preparation of 2D/3D poly(methyl methacrylate) (PMMA) colloidal crystal films at the air/water interface[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(8): 1246-1253.
- [49] CAO Y, CHEN Y, LIU N, et al. Mussel-inspired chemistry and Stöber method for highly stabilized water-in-oil emulsions separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(48): 20439-20443.
- [50] HAN Y, LU Z, TENG Z, et al. Unraveling the growth mechanism of silica particles in the Stöber method: In situ seeded growth model[J]. *Langmuir*, 2017, 33(23): 5879-5890.
- [51] MING W, WU D, VAN BENTHEM R, et al. Superhydrophobic films from raspberry-like particles[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(11): 2298-2301.
- [52] 张琦. 单分散功能聚合物微球的研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
ZHANG Qi. A study of functional monodisperse polymer microspheres[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010(in Chinese).
- [53] SU X, XIA H, ZHANG S, et al. Vivid structural colors with low angle dependence from long-range ordered photonic crystal films[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(9): 3002-3009.
- [54] SU X, JIANG Y, SUN X, et al. Fabrication of tough photonic crystal patterns with vivid structural colors by direct handwriting[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(45): 17877-17883.
- [55] LUO H, YANG H, ZHANG M, et al. The fabrication of full chromatography SiO₂@PDA photonic crystal structural colored fabric with high thermal stability[J]. *Coatings*, 2022, 12(8): 1085.
- [56] LIU P, SHENG T, XIE Z, et al. Robust, highly visible, and facile bioconjugation colloidal crystal beads for bioassay[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29378-29384.
- [57] LIU P, CHEN J, ZHANG Z, et al. Bio-inspired robust non-iridescent structural color with self-adhesive amorphous colloidal particle arrays[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(8): 3673-3679.
- [58] LI P, LU Z, MA K, et al. UV-triggered self-healing SiO₂/PDA hybrid microcapsules with both enhanced UV-shielding ability and improved compatibility for epoxy resin coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106636.
- [59] 何圣超. 贵金属@SiO₂ 核壳结构材料的制备及其催化性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2012.
HE Shengchao. Noble metal@SiO₂ core-shell nanoparticles: Synthesis and application as catalysts[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012(in Chinese).
- [60] LI Y, WANG X, HU M, et al. Patterned SiO₂/polyurethane acrylate inverse opal photonic crystals with high color

- saturation and tough mechanical strength[J]. *Langmuir*, 2019, 35(44): 14282-14290.
- [61] LI H, WANG J, YANG L, et al. Superoleophilic and superhydrophobic inverse opals for oil sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(20): 3258-3264.
- [62] 刘震东. 光子带隙调制光物理过程的研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
LIU Zhendong. Research on the photophysical process modulated by the photonic band gap[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013(in Chinese).
- [63] 王金权. 反蛋白石结构光子晶体材料制备及性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2015.
WANG Jinquan. Preparation and properties of inverse opals structured photonic crystal materials[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2015(in Chinese).
- [64] LEE W, BRAUN P V. Epitaxially grown colloidal crystals of silica microspheres on patterned substrate of triangular arrays[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2007, 27(5): 961-967.
- [65] LAI C F, WANG Y C. Colloidal photonic crystals containing silver nanoparticles with tunable structural colors[J]. *Crystals*, 2016, 6(5): 61.
- [66] MA C, JIANG Y, YANG X, et al. Centrifugation-induced water-tunable photonic colloidal crystals with narrow diffraction bandwidth and highly sensitive detection of SCN⁻[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(6): 1990-1996.
- [67] HUA C, XU H, ZHANG P, et al. Process optimization and optical properties of colloidal self-assembly via refrigerated centrifugation[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(9): 1655-1662.
- [68] FAN W, CHEN M, YANG S, et al. Centrifugation-assisted assembly of colloidal silica into crack-free and transferrable films with tunable crystalline structures[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 1-10.
- [69] RAN L, QIU S, ZHAI P, et al. Conformal macroporous inverse opal oxynitride-based photoanode for robust photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(19): 7402-7413.
- [70] CHEN L Y, LAI C H, WU P W, et al. Electrowetting of superhydrophobic ZnO inverse opals[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(8): P93.
- [71] MÍGUEZ H, YANG S M, OZIN G A. Colloidal photonic crystal microchannel array with periodically modulated thickness[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(14): 2493-2495.
- [72] VELEV O D, LENHOFF A M. Colloidal crystals as templates for porous materials[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, 5(1-2): 56-63.
- [73] CHEN K, JIA J, ZHAO Y, et al. Transparent smart surface with pH-induced wettability transition between superhydrophobicity and underwater superoleophobicity[J]. *Materials & Design*, 2017, 135: 69-76.
- [74] PHAM K, PELISSET S, KINNUNEN N, et al. Controlled photocatalytic activity of TiO₂ inverse opal structures with atomic layer deposited (ALD) metal oxide thin films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 277: 125533.
- [75] QI Y, ZHOU C, QIU Y, et al. Biomimetic Janus photonic soft actuator with structural color self-reporting[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(4): 1243-1252.
- [76] AI M, WANG Z, CHEN X, et al. Multi-color inkless UV printing using angle-independent structural color paper[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(43): 16446-16452.
- [77] ZHOU S, TANG R, ZHANG L, et al. Au nanoparticles coupled three-dimensional macroporous BiVO₄/SnO₂ inverse opal heterostructure for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 248: 593-602.
- [78] DOUGLAS L D, O'LOUGHLIN T E, CHALKER C J, et al. Three-dimensional inverse opal TiO₂ coatings to enable the gliding of viscous oils[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 13606-13613.
- [79] YANG T, XUE J, TAN H, et al. Highly ordered ZnO/ZnFe₂O₄ inverse opals with binder-free heterojunction interfaces for high-performance photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(3): 1210-1218.
- [80] ZHOU Q, XU L, KAN Z, et al. A multi-platform sensor for selective and sensitive H₂S monitoring: Three-dimensional macroporous ZnO encapsulated by MOFs with small Pt nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128075.
- [81] YANG S, SUN J, XU L, et al. Au@ZnO functionalized three-dimensional macroporous WO₃: A application of selective H₂S gas sensor for exhaled breath biomarker detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 324: 128725.
- [82] LYTLE J C, STEIN A. Recent progress in syntheses and applications of inverse opals and related macroporous materials prepared by colloidal crystal templating[J]. *Annual Review of Nano Research*, 2006, 1: 1-79.
- [83] WANG J, AHL S, LI Q, et al. Structural and optical characterization of 3D binary colloidal crystal and inverse opal films prepared by direct co-deposition[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(9): 981.
- [84] WANG D, SALGUEIRIÑO-MACEIRA V, LIZ-MARZÁN L M, et al. Gold-silica inverse opals by colloidal crystal templating

- ing[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(12): 908.
- [85] BRINKER C J, LU Y, SELLINGER A, et al. Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy[J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(7): 579-585.
- [86] SEL O, SALLARD S, BREZESINSKI T, et al. Periodically ordered meso- and macroporous SiO₂ thin films and their induced electrochemical activity as a function of pore hierarchy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(16): 3241-3250.
- [87] ZHOU Y, WU X, ZHANG J, et al. In situ formation of tannic (TA)-aminopropyltriethoxysilane (APTES) nanospheres on inner and outer surface of polypropylene membrane toward enhanced dye removal capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133843.
- [88] REN Y, GUO J, LU Q, et al. Polypropylene nonwoven fabric@poly(ionic liquid)s for switchable oil/water separation, dye absorption, and antibacterial applications[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(6): 1092-1098.
- [89] YANG J, YU T, WANG Z, et al. Substrate-independent multifunctional nanostructured coating for diverse wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 654: 120562.
- [90] YU H, ZHONG Q Z, LIU T G, et al. Surface deposition of juglone/Fe(III) on microporous membranes for oil/water separation and dye adsorption[J]. *Langmuir*, 2019, 35(10): 3643-3650.
- [91] YAN L, YANG X, ZENG H, et al. Nanocomposite hydrogel engineered hierarchical membranes for efficient oil/water separation and heavy metal removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 668: 121243.
- [92] ZHANG F, CUI P, ZHU L, et al. Construction of hydrophilic hydroxyl-rich porous organic polymers for efficient removal of heavy metal ions[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 153: 110821.
- [93] YUE X, LI Z, ZHANG T, et al. Design and fabrication of superwetting fiber-based membranes for oil/water separation applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 292-309.
- [94] ZHU B, KOU H, LIU Z, et al. Flexible and washable CNT-embedded PAN nonwoven fabrics for solar-enabled evaporation and desalination of seawater[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(38): 35005-35014.
- [95] SALEEM H, TRABZON L, KILIC A, et al. Recent advances in nanofibrous membranes: Production and applications in water treatment and desalination[J]. *Desalination*, 2020, 478: 114178.
- [96] LIU W, XIANG S, LIU X, et al. Underwater superoleophobic surface based on silica hierarchical cylinder arrays with a low aspect ratio[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 9166-9175.
- [97] WANG S, LIU Y, GE P, et al. Colloidal lithography-based fabrication of highly-ordered nanofluidic channels with an ultra-high surface-to-volume ratio[J]. *Lab on a Chip*, 2018, 18(6): 979-988.
- [98] ALIZADEH A, RAZMJOU A, GHAEDI M, et al. Nanoporous solid-state membranes modified with multi-wall carbon nanotubes with anti-biofouling property[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2019, 14: 1669-1685.
- [99] ABD-ELNAIEM A M, MEBED A M, GABER A, et al. Tailoring the porous nanostructure of porous anodic alumina membrane with the impurity control[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 659: 270-278.
- [100] CHERDHIRANKORN T, RETSCH M, JONAS U, et al. Tracer diffusion in silica inverse opals[J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 10141-10146.
- [101] VU A T, WANG X, WICKRAMASINGHE S R, et al. Inverse colloidal crystal membranes for hydrophobic interaction membrane chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(16): 2819-2825.
- [102] KIM J H, KIM J H, CHOI K H, et al. Inverse opal-inspired, nanoscaffold battery separators: A new membrane opportunity for high-performance energy storage systems[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4438-4448.
- [103] RHEE D K, JUNG B, KIM Y H, et al. Particle-nested inverse opal structures as hierarchically structured large-scale membranes with tunable separation properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(13): 9950-9954.
- [104] RETSCH M, JONAS U. Hierarchically structured, double-periodic inverse composite opals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(43): 5381-5389.
- [105] KIM Y H, KANG H, PARK S, et al. Multiscale porous interconnected nanocolander network with tunable transport properties[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(47): 7998-8003.
- [106] 李义臣. 柔性纺织基材表面结构生色光子晶体的稳定性及快速大面积组装研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021.
- LI Yichen. Study on the stability and rapid large-scale assembly of photonic crystals with structural color on flexible textile substrates[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2021(in Chinese).
- [107] LIAN Z, ZHOU J, REN W, et al. Recent progress in bio-inspired macrostructure array materials with special wettability—From surface engineering to functional applications[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2023, 6(1): 012008.
- [108] PHAM Q N, SHAO B, KIM Y, et al. Hierarchical and well-ordered porous copper for liquid transport properties

- control[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 16015-16023.
- [109] LIKODIMOS V. Photonic crystal-assisted visible light activated TiO₂ photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 269-303.
- [110] 田云浩. 反蛋白石结构环境功能材料的制备及其在高级氧化技术中的应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2022.
- TIAN Yunhao. Preparation of environmental functional materials with inverse opal structure and their applications in advanced oxidation processes[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2022(in Chinese).
- [111] PYLARINOU M, SAKELLIS E, TSIPAS P, et al. Mo-BiVO₄/Ca-BiVO₄ homojunction nanostructure-based inverse opals for photoelectrocatalytic pharmaceutical degradation under visible light[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(8): 6759-6771.
- [112] CHEN Y, WANG Y, FANG J, et al. Design of a ZnO/poly(vinylidene fluoride) inverse opal film for photon localization-assisted full solar spectrum photocatalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 184-192.
- [113] XU Z, WANG F, FENG L, et al. S-scheme Ag/ZnO/CeO₂ inverse opal photonic crystals with enhanced photocatalytic properties[J]. *Optical Materials*, 2023, 139: 113770.
- [114] SHEN F, WANG J, WANG L, et al. Copper phthalocyanine modified hydrogel inverse opal beads for enhanced photocatalytic removal of dyes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(19): 10195-10203.
- [115] SUN Q, ZHANG B, HE Y, et al. Design and synthesis of black phosphorus quantum dot sensitized inverse opal TiO₂ photonic crystal with outstanding photocatalytic activities[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 609: 155442.
- [116] FU J, XU Q, LOW J, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 556-565.
- [117] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [118] SORDELLO F, MINERO C. Photocatalytic hydrogen production on Pt-loaded TiO₂ inverse opals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 452-458.
- [119] SU H, CHEN H, WEN B, et al. Chitosan-based fluorescent inverse opal particles for Cr(VI) sensing[J]. *npj Clean Water*, 2023, 6(1): 1-8.
- [120] CHI C, BAI F, XU X, et al. Silica-templated photonic crystal sensors for specific detection of Cu²⁺[J]. *Analyst*, 2022, 147(15): 3486-3493.
- [121] HONGBO X, DAN L, SULI W, et al. H₂O- and ethanol concentration-responsive polymer/gel inverse opal photonic crystal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 803-812.
- [122] 李乐天. 响应型光子晶体珠用于金属离子检测及药物控释的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
- LI Letian. Responsive photonic crystal beads for metal ion detection and research on controlled release of drugs[D]. Changsha: Hunan University, 2022(in Chinese).
- [123] 程栋梁. 基于反蛋白石大孔结构 In₂O₃ 和 SnO₂ 的气体传感器研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
- CHENG Dongliang. Research of gas sensors based on indium oxide and tin oxide with inverse opal macroporous structures[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022(in Chinese).