

氨基酸辅助制备无机纳米材料研究进展

徐红娟, 徐珂欣, 王丹琪, 陈雨婷, 卞豪, 孙同明*

南通大学化学与化工学院, 南通 江苏

收稿日期: 2022年7月21日; 录用日期: 2022年8月18日; 发布日期: 2022年8月25日

摘要

近年来, 无机纳米材料在光、电、磁等领域的应用价值获得了人们的广泛关注, 于是, 纳米材料的可控制备成为该领域的重要内容。氨基酸凭借其独特的结构与元素组成, 在纳米材料的可控制备过程中起重要作用。本文综述了氨基酸辅助制备无机纳米材料的几类情况, 包括硫化物、氧化物、氟化物等。氨基酸在制备过程中的作用包括: 直接作为某种元素的来源使用, 以替代某些污染大、成本高的原料; 作为表面修饰剂, 通过氨基酸自身丰富的官能团对材料表面进行修饰或稳定; 作为结构导向剂, 控制产物生长的取向。本文将为氨基酸辅助制备无机纳米材料提供一定的理论指导。

关键词

氨基酸, 纳米材料, 制备

Recent Advances in Amino Acid-Assisted Synthesis of Inorganic Nanomaterials

Hongjuan Xu, Kexin Xu, Danqi Wang, Yuting Chen, Hao Bian, Tongming Sun*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 21st, 2022; accepted: Aug. 18th, 2022; published: Aug. 25th, 2022

Abstract

Recently, inorganic nanomaterials have attracted widespread attention for their application value in the fields of optics, electricity and magnetism, thereby; the controllable preparation of nanomaterials has become an important content in these fields. Amino acids play an important role in the controllable preparation of nanomaterials by virtue of their unique structures and elemental compositions. In this paper, several categories of amino acid-assisted preparation of inorganic

*通讯作者。

nanomaterials are reviewed, including sulfides, oxides and fluorides. The functions of amino acids in the preparation process include: directly used as a source of certain elements to replace some raw materials with high pollution and high cost; as surface modifiers, the surface of the material is modified or stabilized by the rich functional groups of amino acids; as structural directing agents that control the orientation growth of product. This work will provide some theoretical guidance for the amino acid-assisted preparation of inorganic nanomaterials.

Keywords

Amino Acids, Nanomaterials, Preparation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在纳米材料领域, 研究者们已经开发出了许多合成方法, 以获得形貌与元素组成均理想的产物[1]-[8]。纳米材料的性质取决于其微观结构, 而材料的微观结构依赖于其制备条件, 纳米材料的可控制备因而成为该领域的重要内容。如何合理控制纳米材料的定向生长, 进而实现对其尺寸、维度、组成、晶体结构乃至性能的调控, 对于深入研究结构与性能的构效关系、并最终实现按照人们的意愿设计合成功能纳米材料具有重要的意义。

在制备过程中, 要想使前驱体成核过程与晶粒生长变得可控, 常用方法是加入某些无机物、有机物或者高分子表面活性剂等。这些功能分子既能有效地调控所需的纳米颗粒尺寸, 提高其稳定性和分散性; 又能利用氢键、范德华力、疏水等类似的超分子相互作用来实现对晶核的控制。作为一种具有独特功能的生物分子, 氨基酸具有各种不同的官能团(如氨基、羧基、巯基、羟基)和多样化的结构, 很容易与各种金属离子发生作用, 这使得它可以作为一种有效的结构导向剂模板来制备具有各种形貌及复杂结构的纳米材料。另外, 氨基酸还能通过缩合氨基与长链脂肪酸形成疏水取代基, 成为一种表面活性剂。因此, 鉴于氨基酸分子的特殊的结构特点以及具备进行复杂反应的能力, 且氨基酸本身具有无毒性, 因此常被研究者们用来辅助制备不同形态的纳米材料。

目前, 人们已经采用各类不同的氨基酸辅助合成出了大量纳米材料, 为氨基酸辅助制备无机纳米材料的研究奠定了坚实的理论和实验基础。本文将目前文献中已报道的有关氨基酸辅助合成的纳米材料的研究情况进行归纳总结, 按照产物的种类分为硫化物、氧化物、氟化物以及一些其他种类的纳米材料, 最后对氨基酸辅助制备纳米材料这一领域进行总结与展望。

2. 氨基酸辅助制备硫化物纳米材料

传统方法合成硫化物纳米材料时, 时常有刺激性气味的 H_2S 气体放出, 这是因为在合成中使用了含硫化合物。然而使用氨基酸, 尤其是半胱氨酸制备硫化物纳米材料时, 因为半胱氨酸含有-SH 键, 在反应过程中作为配体的同时作为硫源, 从而使得反应更加环保。由于氨基酸独特的生物分子结构, 也可以使得制备的纳米材料获得更加丰富的形貌以及更优异的性能。在合成硫化物纳米材料时, 一些氨基酸可以同时作为硫源和配体参与反应。

Yue 等人[9]采用溶剂热法, 以 L-半胱氨酸(L-cys)为硫源辅助合成了 3D 花状 In_2S_3 , 并以之作为模板

与 Cu^{2+} 进一步反应得到核桃形结构的 3D CuInS_2 ，并首次将 3D CuInS_2 应用于混合太阳能电池(HPSCs)。在实验过程中通过改变反应温度制备出了不同形貌的 Ni_2S_3 纳米材料(海绵状和湖状)(如图 1)。研究发现，其孔状结构和空隙大小，决定了其具有良好的电化学特性。

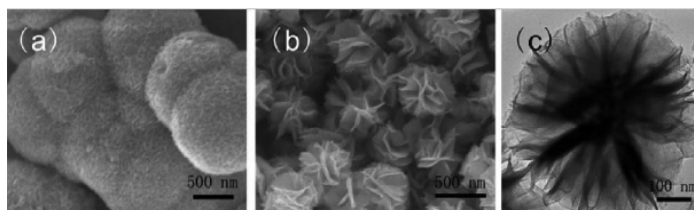


Figure 1. SEM and TEM images of In_2S_3 obtained with thiourea and L-cys as sulfur sources: (a) thiourea; (b)~(c) L-cys

图 1. 以硫脲和 L-cys 为硫源所得 In_2S_3 的 SEM 图和 TEM 图: (a) 硫脲; (b)~(c) L-cys

孙聪等人[10]采用水热法，以醋酸锌、醋酸锰为原料，调节 pH 为 11.0，选用 L-半胱氨酸为修饰剂成功合成了水溶性的 ZnS:Mn 量子点。李康纠[11]课题组采用溶剂热法，把不同比例的 CdO 、S 和半胱氨酸(Cys)酸混合，在加入乙二醇等原料后，于 180°C 的条件下反应 48 小时后，合成了各种形貌的 CdS 纳米线(图 2)。

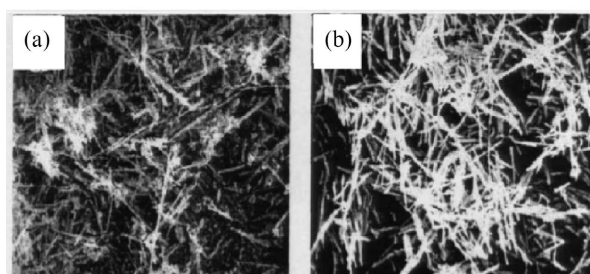


Figure 2. SEM images of CdS obtained from different molar ratio proportions of CdO/S/Cysteine: (a) 1:2:1; (b) 2:1:2

图 2. 不同比例的 CdO /S/半胱氨酸反应所得 CdS 的 SEM 照片: (a) 1:2:1; (b) 2:1:2

盖红德等人[12]将氯化镉、半胱氨酸等采用水热法，以乙二醇为溶剂，于 150°C 反应 12 小时合成了 CdS 纳米线，且产物的产率可以达到 98.3%。陈小亚等人采用水热法，以钼酸钠和硫代乙酰胺为原料，添加 L-亮氨酸(Leu)后调节溶液的 $\text{pH} < 1$ ，设定反应温度为 180°C 反应 24 小时后合成了花状 MoS_2 纳米材料[13]。

从已有氨基酸辅助制备硫化物纳米材料研究中不难发现，氨基酸通常有四种用途。第一种，在合成时作为硫源以代替传统含硫化合物，这种做法可以使实验更加环保，减少污染，其中半胱氨酸被使用的最多。第二种，是作为修饰剂来使用，氨基酸提供了羧基与活性氨基，硫原子的外层存在空 3d 轨道，成键时可以与氨基酸中的氧、氮等原子形成较弱的 d-p 型 π 键。这样，氨基酸就可以对硫微粒产生表面修饰和稳定作用。第三种是氨基酸中的羧基或其它基团形成了肽，这些肽可以作为软模板来控制纳米材料的形成。第四种是氨基酸上的巯基侧链与金属或无机盐离子反应并产生作用。

3. 氨基酸辅助制备氧化物纳米材料

作为被研究最广泛深入的一种纳米材料，种类繁多的纳米氧化物在绝缘、气敏、催化、发光[14]-[19]

等方面运用广泛。在纳米材料制备过程中,经常面临产物形貌不规则与尺寸大小不可控等问题。为了实现纳米材料结构的可控生成人们进行了大量的研究。近来,研究人员致力于研究更绿色温和、低成本的合成方法。氨基酸没有毒性、生物相容性好,因此得到了研究者的关注。氨基酸作为一种高效的结构导向配体,可以促进纳米结构的成核和晶体生长过程,从而改变微/纳米结构的形状。

Lin 等人[18]在甘氨酸(Gly)存在下,通过简单水热法首次成功地实现了高度均匀六方氧化钨($h\text{-WO}_3$)纳米线的可控合成。如图 3,在没有 Gly 的情况下,只能得到聚集的不规则纳米片。随着 Gly 添加量的增加,产物形态由纳米薄片转变为鼓状纳米棒束,然后断裂成两半。最终形成了均匀生长的纳米线,其长度超过 $5\ \mu\text{m}$,直径约 $15\ \text{nm}$,平均长径比大于 333。通过调节甘氨酸的用量,可显著控制产物的形态和择优取向。

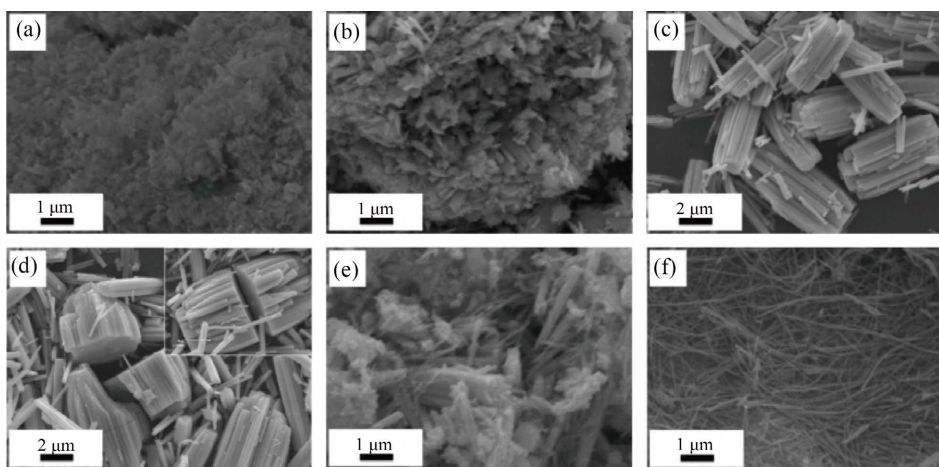


Figure 3. SEM images of $h\text{-WO}_3$ obtained from different amount of glycine: (a) 0 mmol; (b) 1 mmol; (c) 2 mmol; (d) 4 mmol; (e) 6 mmol; (f) 8 mmol

图 3. 用不同量的甘氨酸合成的 $h\text{-WO}_3$ 纳米结构的 SEM 图:(a) 0 mmol; (b) 1 mmol; (c) 2 mmol; (d) 4 mmol; (e) 6 mmol; (f) 8 mmol

李彬等人[19]用简单水解及煅烧方法,以 L-色氨酸(L-Trp)为结构导向剂,合成了球形结构的纳米级 TiO_2 光催化剂。实验中, L-Trp 作为结构导向剂,引导球形结构纳米 TiO_2 的形成。实验结果表明,球形结构 TiO_2 纳米颗粒在紫外光下对甲基橙溶液的降解具有优异的光催化活性和稳定性,主要是由于大的比表面积和球形结构的协同效应。陈星炜等人[20]也用以水解结合煅烧法以钛酸丁酯、色氨酸为主要原料,制备了 TiO_2 纳米球,并进一步研究了产物的光催化活性。

Wu 等人采用水热法,以组氨酸和 NaOH 为辅助,合成了许多结构特殊的 ZnO 纳米材料[21]。研究者们发现反应物之间的比例、反应物和氨基酸的比例的变化,会大大改变 ZnO 的纳米结构。

Zhang 等人[22]以 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉末为原料,采用水热法,利用 L-赖氨酸, L-谷氨酸, L-天冬氨酸分别辅助合成了 CeO_2 纳米材料,其形状分别为哑铃状、纳米棒束以及圆锥球形集合体,这证明了氨基酸的种类大大影响了产物 CeO_2 的形貌。此外,还有 Zhang 等人利用赖氨酸、谷氨酸、天冬氨酸辅助,通过水热法制备出了不同形貌的 CeO_2 纳米材料,如树枝状、哑铃状和球状,并通过实验证明氨基酸侧链的种类和长度会对产物的形貌产生影响[23]。

4. 氨基酸辅助制备氟化物纳米材料

金属氟化物以其特殊的电子层状结构已经由此产生的独特的理化性质,在发光、生物标记等领域应用广泛。在氟化物纳米材料的合成方面,氨基酸也发挥着重要作用。

Yang 等人[24]采用水热法,分别使用甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸作为配体,合成出了六边形纳米片状、不规则纳米颗粒状以及纳米盘状的 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米发光材料。研究认为,氨基酸本身的性质使其在合成 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的过程中发挥着重要作用。在对三种样品的发光性能进行比较之后,研究者们发现,形状规则的六边形纳米片状 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料的发光性能最为优异,这表明纳米材料的形貌会影响其发光强度。

图 4 是本课题组以 KBF_4 和 K_2SiF_6 作为氟源,采用简单的甘氨酸辅助水热法制得了一系列具有不同形貌的 $\text{CaF}_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) 微米晶,如立方体、空心多面体和空心球[25]。SEM 结果表明,在添加甘氨酸的情况下,由 KBF_4 得到的产物为空心多面体结构,而由 K_2SiF_6 制得的产物为由纳米微粒组装成的空心球,且这些空心球是由许多纳米块自组装而成。研究发现甘氨酸、氟源种类、时间等反应参数在不同形貌 $\text{CaF}_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) 的形成过程中发挥关键作用。

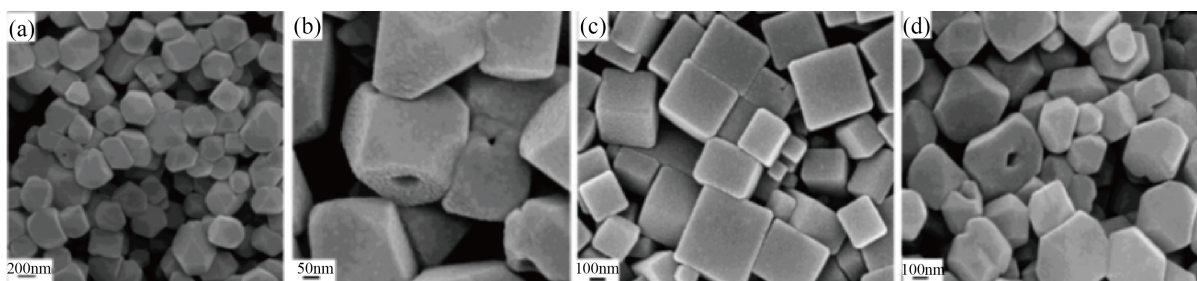


Figure 4. SEM images of the CaF_2 with molar ratio of $\text{CaCl}_2/\text{glycine}/\text{KBF}_4$: (a)~(b) 2:2:1; (c) 2:0:1; (d) 2:1:1

图 4. 不同比例 $\text{CaCl}_2/\text{氨基酸}/\text{KBF}_4$ 制备 CaF_2 样品的 SEM 照片: (a)~(b) 2:2:1; (c) 2:0:1; (d) 2:1:1

5. 氨基酸辅助制备多酸盐类无机纳米材料

本课题组在氨基酸辅助制备多酸盐类无机纳米材料方面做了很多工作。例如,通过简单的水热法,以甘氨酸辅助制备了 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纳米微球,系统地研究了甘氨酸的用量和反应时间等因素对 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微/纳米结构形态的影响[26]。利用甘氨酸(Gly)为结构导向剂,通过简单的水热法,成功制备了直径为 3~4 μm 纳米颗粒组装形成的 $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 空心微球[27];通过一锅水热法以 L-天冬氨酸(L-Asp)辅助制备了一种蛋黄壳结构的 ZnWO_4 微米球[28];使用水热法制备 YVO_4 微球时,同样使用了 L-天冬氨酸来辅助制备,得到的产物为纳米线组成的微球[29];通过水热法使用 DL-丙氨酸(DL-Ala)辅助制备了电缆状的 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纳米结构[30]。如图 5 所示;在对 $\text{CeVO}_4/\text{BiVO}_4$ 分层空心微球的合成实验中,发现甘油和 L-天冬氨酸分子可以作为结构导向剂,通过调节一系列反应参数可以控制纳米结构单元的形状呈现出零维、一维和二维结构变化,并进一步自组装成 CeVO_4 分级结构微米球[31]。

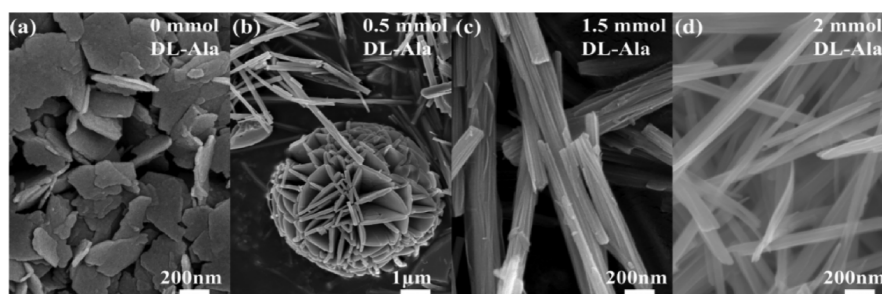


Figure 5. SEM images of the products obtained by using different amounts of DL-alanine: (a) 0 mmol; (b) 0.5 mmol; (c) 1.5 mmol; (d) 2 mmol

图 5. 使用不同量的 DL-丙氨酸所得产物的 SEM 照片(a)0 mmol; (b) 0.5 mmol; (c) 1.5 mmol; (d): 2 mmol

6. 结论与展望

虽然近年来在利用氨基酸辅助制备纳米材料方面已有大量探索,但仍存在许多问题。例如,对纳米结构材料的生长机理认识还不够充分,以纳米结构单元为基础的多级结构组装和性能调控这样的问题也尚待解决。因此,对于氨基酸辅助制备纳米材料的进一步研究,能够帮助阐明纳米材料的生长机制,促进纳米技术的进步与推广。如何通过使用特定的氨基酸,来获得符合人们预期的具有特定形状的纳米物质,或是使用基础单元组装更加复杂的结构,仍然等待着人们去探索。此外,目前纳米材料的合成工艺在向着更加环保的方向发展,只有拥有了环保高效而又先进的合成方法,才能充分利用我国丰富的自然资源,而氨基酸辅助制备纳米材料是在环保高效合成纳米材料方面十分重要的一个方向。

基金项目

感谢江苏省大学生创新训练项目(202210304023Z, 202210304099Y)和南通大学大型仪器测试基金(KFJN2206、KFJN2211)的支持。

参考文献

- [1] Chen, X.Y., Zhang, X.F., Shi, C.W., Li, X. and Qian, Y. (2005) A Simple Biomolecule-Assisted Hydrothermal Approach to Antimony Sulfide Nanowires. *Solid State Communications*, **134**, 613-615. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.004>
- [2] Zhang, B.H., Guo, F.Q., Yang, L.H. and Wang, J. (2014) Tunable Synthesis of Multi-Shaped PbS via L-cysteine Assisted Solvothermal Method. *Journal of Crystal Growth*, **405**, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.07.033>
- [3] Dhanker, R., Hussain, T., Tyagi, P., Singh, K.J. and Kamble, S.S. (2021) The Emerging Trend of Bio-Engineering Approaches for Microbial Nanomaterial Synthesis and Its Applications. *Frontiers in Microbiology*, **12**, Article ID: 638003. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.638003>
- [4] 李晓林. 金属氧化物和硫化物一维纳米材料的合成表征和性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2005.
- [5] Tomizaki, K., Kubo, S., Ahn, S., Satake, M. and Imai, T. (2012) Biomimetic Alignment of Zinc Oxide Nanoparticles along a Peptide Nanofiber. *Langmuir*, **28**, 459-466. <https://doi.org/10.1021/la301745x>
- [6] Dong, Y.H., Ma, A.Q., Zhang, D., Gao, Y. and Li, H. (2020) Preparation of High-Performance α -Bi₂O₃ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activity. *Surface Innovations*, **8**, 295-303. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00013>
- [7] 顾宗林. 纳米材料与重要生物分子的相互作用机理及生物效应研究[D]: [博士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- [8] Termeh, T. and Wick, J. (2021) N, S Doped Carbon Quantum Dots Inside Mesoporous Silica for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye. *SN Applied Sciences*, **3**, Article No. 305. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04287-z>
- [9] Yue, W.J., Wei, F.Y., He, C.B., Wu, D.D., Tang, N.W. and Qiao, Q.Q. (2017) L-Cysteine Assisted-Synthesis of 3D In₂S₃ for 3D CuInS₂ and Its Application in Hybrid Solar Cells. *RSC Advances*, **7**, 37578-37587. <https://doi.org/10.1039/C7RA05730J>
- [10] 孙聪. 水溶性 ZnS 掺杂型荧光量子点的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福建师范大学, 2013.
- [11] 李康隰. CdS 纳米线及其复合结构的制备和光学性质研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2010.
- [12] 盖红德. CdS 微/纳米材料的控制合成及生长机理研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2008.
- [13] 陈小亚, 李红玲, 王世明, 杨敏, 齐彦兴. 生物分子辅助水热法合成花状二硫化钼[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(5): 92-94.
- [14] Zhu, J., Wei, S., Lee, I.Y., Park, S., Willis, J., Haldolaarachchige, N., *et al.* (2012) Silica Stabilized Iron Particles toward Anticorrosion Magnetic Polyurethane Nanocomposites. *RSC Advances*, **2**, 1136-1143. <https://doi.org/10.1039/C1RA00758K>
- [15] Feng, J., Yan, Y., Chen, D., Ni, W., Yang, J., Ma, S., *et al.* (2011) Study of Thermal Stability of Fumed Silica Based Thermal Insulating Composites at High Temperatures. *Composites Part B: Engineering*, **42**, 1821-1825. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.06.023>
- [16] Maic, G. and Calos, P. (2003) A New Mechanism of Thermo-Chromism for Silica Sol-Gel Materials. *Monatshefte für Chemie*, **134**, 381-385. <https://doi.org/10.1007/s00706-002-0524-5>
- [17] Hai, Z.G., Yi, M.S. and Ye, C. (2003) Numerical Study of Electroluminescence from Embedded SiO₂ Films. *Journal of Functional Materials*, **39**, 145-147.

- [18] Lin, S.W., Guo, Y.X., Li, X. and Liu, Y. (2015) Glycine Acid-Assisted Green Hydrothermal Synthesis and Controlled Growth of WO₃ Nanowires. *Materials Letters*, **152**, 102-104. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.099>
- [19] 李彬, 陈星炜, 张天永, 姜爽, 张光辉, 吴武斌. 色氨酸辅助合成光催化活性增强的球形纳米 TiO₂[J]. 化工进展, 2018, 37(1): 175-181.
- [20] 陈星炜. 氨基酸辅助制备纳米 TiO₂ 及其复合光催化剂[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2018.
- [21] Wu, Q., Chen, X. and Zhang, P. (2008) Amino Acid-Assisted Synthesis of ZnO Hierarchical Architectures and Their-novel Photocatalytic Activities. *Crystal Growth and Design*, **8**, 3010-3018. <https://doi.org/10.1021/cg800126r>
- [22] Zhang, G., Shen, Z., Liu, M., Chen, T.H., Guo, C., Sun, P., et al. (2006) Synthesis and Characterization of Mesoporous Ceria with Hierarchical Nanoarchitecture Controlled by Amino Acids. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, Article ID: 25782. <https://doi.org/10.1021/jp0648285>
- [23] Zhang, G.J., Shen, Z.R., et al. (2006) Synthesis and Characterization of Mesoporous Ceria with Hierarchical Nanoarchitecture Controlled by Amino Acids. *The Journal of Chemical Physics B*, **110**, 25782-25790. <https://doi.org/10.1021/jp0648285>
- [24] Yang, X.F., Dong, X.T., Wang, J.X. and Liu, G.X. (2009) Glycine-Assisted Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline LaF₃:Eu³⁺ Hexagonal Nanoplates. *Journal of Alloys and Compounds*, **487**, 298-303. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.110>
- [25] Wang, M., Shen, X.L., Tang, Y.F., et al. (2012) Glycine-Assisted Hydrothermal Synthesis of Different Morphological CaF₂:Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb) Microcrystals. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **28**, 2660-2666.
- [26] Wang, M., Shi, Y.J. and Jiang, G.Q. (2012) 3D Hierarchical Zn₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O and Zn₃(VO₄)₂ Microspheres: Synthesis, Characterization and Photoluminescence. *Materials Research Bulletin*, **47**, 18-23. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.10.020>
- [27] Wang, M., Shi, Y.J., Tang, Y.F. and Jiang, G.Q. (2013) Nanoparticles-Assembled CaWO₄: Tb³⁺ Hollow Microspheres: Glycine-Assisted Fabrication, Characterization and Photoluminescence. *Materials Letters*, **109**, 12-15. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.037>
- [28] Wang, M., Tang, Y.F., Sun, T.M., Jiang, G.Q. and Shi, Y.J. (2014) Yolk-Shell ZnWO₄ Microspheres: One-Pot Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties. *CrystEngComm*, **16**, 11035-11041. <https://doi.org/10.1039/C4CE01792G>
- [29] Wang, M., Shi, Y.J., Tang, Y.F. and Jiang, G.Q. (2014) Hierarchical Nanowires-Assembled YVO₄ Microspheres: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties. *Materials Letters*, **132**, 236-239. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.104>
- [30] Wang, M., Guo, Y.Y., Fu, X.D., Cui, H., Sun, T., Tang, Y., et al. (2021) Facile Synthesis of Novel Zn₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O Nanocables with Excellent Adsorption Properties. *Materials Letters*, **283**, Article ID: 128710. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128710>
- [31] Wang, M., Guo, Y.Y., Wang, Z.D., Cui, H., Sun, T. and Tang, Y. (2021) Simple Glycerol-Assisted and Morphology Controllable Solvothermal Synthesis of CeVO₄/BiVO₄ Hierarchical Hollow Microspheres with Enhanced Photocatalytic Activities. *Materials Chemistry Frontiers*, **5**, 6522-6529. <https://doi.org/10.1039/D1QM00770J>