



化工新型材料
New Chemical Materials
ISSN 1006-3536, CN 11-2357/TQ

《化工新型材料》网络首发论文

题目：模板法制备纳米金属氧化物材料现状及发展趋势
作者：慕霞霞，陈虎魁，蒋红丽，姜宇，黄杰
收稿日期：2019-07-30
网络首发日期：2020-09-01
引用格式：慕霞霞，陈虎魁，蒋红丽，姜宇，黄杰. 模板法制备纳米金属氧化物材料现状及发展趋势. 化工新型材料.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20200831.1731.002.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基金项目：国家自然科学基金资助项目（51471003）；陕西省自然科学基金基础研究计划项目（2018JM5035）

作者简介：慕霞霞（1996-），女，硕士研究生，主要研究方向为纳米粉体制备。

通讯作者：陈虎魁，教授，研究生导师，主要研究方向为无机固体化学，E-mail: chen hukui@163.com。

收稿日期：2019-07-30

模板法制备纳米金属氧化物材料现状及发展趋势

慕霞霞 陈虎魁* 蒋红丽 姜宇 黄杰

（宝鸡文理学院化学化工学院，宝鸡 721013）

摘要：模板合成法是制备纳米材料的一种重要合成方法。模板又可分为物理模板、化学模板和生物模板，这些模板被用作制作各种形态的纳米氧化物材料，如粉体、薄膜、纳米丝（线、带、棒、管）和孔状等，但两种模板各有优劣。首先介绍了模板的结构和制备方式；其次分析了不同方法的发展现状，讨论了这些方法的优势与不足；最后根据当前面对的困难和未来面临的挑战，讨论了模板法制备纳米金属氧化物的发展趋势。

关键词：模板法，纳米金属氧化物，生物模板，纳米材料，团聚

中图分类号：O611

文献标识码：A

Templated synthesis status of nanostructured metal oxide and development

Mu Xiaxia Chen Hukui Jiang Hongli Jiang Yu Huang Jie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Art and Science, Baoji 721013)

Abstract: Templatting consists of physical, chemical and biological template, It has both advantages and disadvantages, used to make a variety of nano-oxide materials, such as powder, film, nanowire (wire, tape, rod, tube), pore. In this review, first introduces the structure and organization of the various templates us of preparing nanostructured metal oxides by template method in recent years, then analyzes recent development in this area and discusses the superiority and weaknesses of these methods in detail, and is finally followed by templated synthesis perspective on the state of the field and potential future directions according to the current difficulties and future challenges.

keywords: templated synthesis; nanostructured metal oxide; bioinspired template ; nanomaterials ; agglomeration

纳米材料自20世纪问世以来，一直是研究的热点。科学家们尝试使用各种方法制备性能优异的纳米金属氧化物材料，如化学沉积法、燃烧法、固相法、喷雾热解法、水热法、微波液相法和模板法等。近20年来，由于模板法^[1]可有效控制材料的形貌结构和大小，且制备装置简单，操作容易，因而受到了广泛关注，成为制备不同形态纳米氧化物的重要途径^[2]。美国的Martin于1985年首次将模板法用于纳米材料合成^[3]。模板法区别其他传统方法的特别之处在于需要预先引入一个具有纳米级结构的模板，不管是在液相还是固相中反应都能够有效地控制反应材料的大小、形貌和结构，甚至排列方式。模板不同，生成的产物形貌就不同，所以选定合适的模板至关重要^[4]。模板可分为硬模板和软模板，按照模板的性质又可划分为物理模板、化学模板和生物模板。

1 物理模板及化学模板

物理模板可分为软材料和硬材料，其中分子组装体是利用最广泛的软材料，硬材料多为

胶体颗粒、多孔膜和模式化的固体表面。这类模板不参与纳米材料制备的化学反应，通过物理作用力、范德华力或者静电力等模板的物理性质，获得表面涂层和孔道精确复制。将物理模板经过异构、加成、取代、消去等化学改性便得到了化学模板。

1.1 物理模板

多孔氧化铝、碳纳米管、分子筛和多孔高分子薄膜等以共价键来维持其形状的特异性刚性模板，即为物理模板，也称为硬模板。采用物理模板合成的纳米氧化物的形态有粉体、薄膜、纳米丝（线、带、棒、管）和孔状等。形成的产物结构排列规则，大小均一，但是硬模板结构单一，有一定的缺陷，且价格昂贵，所制备的纳米材料形态也并不复杂。

1.1.1 多孔氧化铝模板

1970年，G.E.Possin首次提出利用多孔膜作为模板制备纳米纤维材料^[5]。其中多孔氧化铝薄膜模板又可称为阳极氧化铝模板，这种自组织纳米材料外部的多孔层具有高度有序的纳米级蜂窝状阵列孔道，孔与孔之间在侧面没有交叉连接，孔径分布均匀，孔的高度可调，源于工艺条件不同，孔径可以调控在10~500 nm、孔间距在30~600 nm、孔深在100 nm~150 μm范围^[6]。20世纪90年代，研究工作者们纷纷将目标转向自组装纳米结构的研究，其合成的第一步往往都是模板的制备。模板的制备大多是早已成熟的制备工艺，例如，经典的氧化铝合成由 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 以1:9的比例溶于去离子水中，在聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中反应24 h，生成白色沉淀，再经由烘干、煅烧生成。煅烧温度不同生成不同形态的氧化铝，低温主要表现为 γ 型氧化铝，大于900 °C则倾向于转化为过渡态 δ 型氧化铝^[7]。但到如今，氧化铝模板的去除问题一直没有得到很好的解决，一般使用1~6 mol/L的氢氧化钠或稀盐酸溶解脱除模板，但是残留量不理想。研究发现，使用高浓度氢氟酸浸泡几天后可完全去除^[8]，但具体方法还要结合材料本身选定。

1.1.2 分子筛

分子筛是一种结晶型的铝硅酸盐，其晶体结构中有规整而均匀的孔道，孔径为分子大小的数量级，只允许直径比孔径小的分子进入。经典的 SiO_2 模板是由溶胶-凝胶法来制备的，利用硅烷氧基作为前驱体，在含有氨基作为催化剂的乙醇溶液中水解、冷凝，最终得到尺寸范围为100~1000 nm的单分散球形颗粒^[9]。华东师范大学Chen等^[10]首次将硝酸镁引入多孔氧化硅中，通过固态研磨，将硝酸镁水热晶化合成具有多孔道结构、高水热稳定性的含镁分子筛。关于 SiO_2 的合成，越来越多的方法被创新，这里主要介绍一些树枝状介孔 SiO_2 的制备方法。常州大学陈杨^[11]制备出了一种树枝状孔道的介孔 SiO_2 颗粒，将粒径降至纳米级，采用油水两相体系塑造了由中心向四周发散的Y型孔道，孔道直径大小仅有6~8 nm，产物边界清晰，在一定程度上克服了硬团聚，但是从长程结构来看表现为无序性。与传统的 SiO_2 模板相比，表面更容易化学修饰，从而可得到性能更加优异的纳米材料。张亚楠等^[12]利用稻壳煅烧之后留下的碳骨架为模板，提取稻壳中的硅作为硅源，成功制备了Y型 SiO_2 分子筛。KIT-6、SBA-15、FDU-12和SBA-16属于介孔 SiO_2 ^[13]，易于接受客体，除了可用作吸附、催化外，也经常被作为模板来制备有序介孔纳米材料。Moosavifard等^[14]以介孔 SiO_2 KIT-6为模板结合水热法，采用4%氢氟酸来刻蚀模板，制备了直径为13 nm的3D多孔钼酸镍纳米网络，在高性能电容器方面有非常好的应用前景。

在分子筛的使用过程中，必须更好地控制其纳米和微尺度特性，才能使其在催化、能源存储和传感方面得到更好的应用。

1.1.3 溶胶-凝胶

溶胶-凝胶法是一种广泛用于湿化学合成的方法，具有高纯制备、高比表面积、气孔孔径尺寸可控等优点。主要是将金属烷氧基化合物做为前驱体充分溶于溶剂中，发生水解或醇解反应后成为溶胶状态，再经凝胶化、脱水、热处理等过程得到非晶态目标产物^[15]。陈改荣等

[16]以硬脂酸为分散剂，硝酸镁为镁源，使二者形成透明溶胶，灼烧得到椭球型立方晶系，粒径为 10~45 nm 的氧化镁。溶液 pH、动力学和热力学因素是影响材料成型的重要因素，所以可以控制反应速率等来确定前驱体的浓度。Klabunde 等^[17]使用醋酸镁为镁源，同甲醇与甲苯混合形成凝胶，灼烧后得到高比表面积 500 m²/g 的氧化镁。2006 年，华东师范大学王麟生等^[18]公开专利，发明了一种用自蔓延溶胶-凝胶法制备纳米氧化镁的方法，该方法以硝酸镁为镁源，以苹果酸、柠檬酸和柠檬酸铵为络合剂，在 pH>4 时，镁离子与络合剂发生配位反应，再经过蒸发、干燥、煅烧得到纳米颗粒的氧化镁。曹玉萍^[19]采用熔融硬脂酸溶胶-凝胶法，以硝酸镁为前驱体，制得了椭圆球形纳米氧化镁。所制备的氧化镁为面心立方结构，颗粒的平均粒径 18 nm，且粒子分散均匀。Ouraipryvan 等^[20]将甲氧基丙酸镁与结构导向表面活性剂乙酰丙酮在 80℃ 下制成凝胶，灼烧后得到粒径为 35~50 nm 的高晶态氧化镁纳米粒子。马丽等^[21]利用孔道结构的大米粉凝胶为模板，制得比表面积高达 206 m²/g，粒径约 8~12 nm 的双介孔氧化镁。刘振等^[22]采用柠檬酸凝胶燃烧法，简化了溶胶-凝胶法的繁琐步骤。李美葶等^[23]使用聚氧乙烯（PEO）和促凝剂环氧乙烷组成的凝胶溶胶为模板，以六水合氯化镁为前驱体，得到多孔结构更为疏松的三维网络贯通气孔氧化镁。

但溶胶-凝胶法也同时存在原料价格昂贵，生产过程中容易产生对人体有毒有害的物质等缺点，不作为最佳实验方案。

1.1.4 PMMA 模板

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）是长链的高分子聚合物，形成的分子链柔软，分子链段排列有序，结构简单，比较易于合成，其被用作纳米材料的合成模板。模板的作用主要体现在亲水端吸附晶体诱导晶体生长，疏水端包覆颗粒。Malhotra 等^[24]发现，长链的 PMMA 在低温下会发生解聚，高温下断裂成短链分子。其分解温度低，残留量小，有利于工业生产规模。Rahmatika 等^[25]通过 PMMA 模板制备了纳米碳，并研究了 PMMA 的热分解机理，表明其在 500℃ 就已经开始碳化。Li 等^[26]使用高度排列的、直径为 284 nm 的 PMMA 球为硬模板，硝酸镁为镁源，制备了蠕虫状 3D 有序纳米多孔氧化镁。陈泉等^[27]制备了一种纳米 ZnO/PMMA 复合材料，该材料无毒、价格低廉、结构稳定，具有广泛的应用前景，对金黄色葡萄球菌有大于 99% 的抗菌率。

1.1.5 微乳液法

表面活性剂分子表现出自组装效应、立体几何效应，并且其分子的极性端可与无机物形成非共价键，无机物在模板上可实现成核、生长、变形和堆砌。微乳液体系由表面活性剂/助表面活性剂/有机溶剂/水组成，助表面活性剂可以进一步稳定、修饰和控制反胶束的结构^[28]。分子组装体是典型的软材料，通常需要加入一些表面活性剂来调控分子自组装。表面活性剂一般选用十六烷基二甲基溴化铵（CTAB）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、十二烷基硫酸钠（SDS）和聚乙二醇（PEG）等。中南大学肖文等^[29]以 PEG、辛基苯基醚为表面活性剂，正丁醇为助表面活性剂，正庚烷为有机溶剂，与 MgSO₄ 水溶液组成反相微乳液体系，制备了粒径均匀的 MgO 纳米粒子，并探讨了水相/表面活性剂质量比值、煅烧温度和陈化时间等因素对 MgO 颗粒的大小、形貌和晶相形成的影响作用。南昌大学的黄云等^[30]以 SDS 为模板剂，经水热合成制得结晶度良好、形貌完整、均一的三维花状双金属（MgAl）氢氧化物（3D-MgAl LDH），用于污水处理吸附，去除率可达到 100%。但是，由于使用的模板剂都是一些高碳的有机试剂，实验过程中会产生一定的环境污染，也容易产生积碳现象，所以需要寻求一种更安全、高效、无污染的方法。

1.2 化学模板

将物理模板或者生物模板经表面或结构化学改性，通过一系列的化学反应得到的产物称为化学模板，它们作为反应物直接参与纳米材料制备中的化学反应，不仅可以对纳米材料产

生导向作用，而且最终转化为材料中的一部分。Ohmura 等^[31]通过戊二醛中的醛基交联，将一维模板噬菌体自组装成为尺度可调控的三维结构。首先将噬菌体通过电化学沉积的方式沉积在硅片上，然后将其浸泡于一定浓度的戊二醛溶液当中，对病毒外壳的蛋白质改性，通过交联反应形成相互连接的噬菌体束纤维，从而制备了一种在建筑方面具有良好应用的多孔金属纳米氧化物材料，同时考察了硼磷等无机盐掺杂对其微观结构的影响。

化学模板可以控制产物的形状和化学组分，但其制备成本相对高，耗时长，合成方法复杂，所用的试剂比较昂贵。

2 生物模板

除了物理模板和化学模板之外，自然界许多生物功能组织都可以为现代材料学提供新的灵感，大到昆虫翅膀、花粉颗粒、植物纤维组织、纸、鸡蛋壳膜，小至细菌、DNA、病毒等。生物模板法是仿生材料学的一个重要分支，其来源丰富、成本低、绿色环保。Sanjay^[32]认为，采用物理或化学的方法合成纳米材料有很多缺点，例如使用有毒溶剂，耗能大，伴随一些有毒副产品等。所以迫切需要创新一种环境友好的纳米材料制造方法，目前科学家们实现了多种具有拓扑结构的金属纳米粒子^[33-34]。使用生物模板法不仅能达到控制晶体成型，有效防止团聚现象，同时又在高温和煅烧转变为金属氧化物时起到阻隔作用，避免焙烧过程中粒子不正常生长，从而提高粒子的均一性和分散性。Zhu 等^[35]使用植物提取物、微生物、海草、细菌和真菌等，合成了 TiO_2 和 ZnO ，应用于杀菌和环境修复效果可观。

DNA 纳米结构因其精确可控的几何形状和自下而上组装等诸多领域的巨大潜力而备受关注^[36-37]。长沙理工大学化学与生物工程学院^[38]通过沃森克里克碱基配对原则构建了 7 个四面体和 1 个三角双锥体组成的 8 个 DNA 纳米笼。另外，由于一些金属阳离子可与碱基上的鸟嘌呤和腺嘌呤形成络合物，再加入还原剂还原成金属单质，可得到具有良好导电性的金属纳米线^[39]。

蛋白质作为一种性能良好的生物模板，其空间结构已知有百万余种^[40]。鸡蛋膜结构有外层膜、内层膜及限制膜组成，蛋膜纤维经生物矿化形成交叉的三维网络结构^[41]。钱君超等^[42]采用鸡蛋膜为模板，制备了同时具有微米网络、亚微米中空与纳米小孔结构的氧化铈材料。南开大学的严晶晶^[43]以 4 种蛋白质为模板，分别探讨了乙醇和水不同体系下生成的 TiO_2 材料，并通过调节蛋白质的等电点沉淀脱去模板，结果表明，该方法制得的 TiO_2 光催化活性优于普通方法制得的材料。

植物纤维组织往往存在于秸秆当中，秸秆具有天然的多孔分级结构，类似蜂窝状，细胞壁由纤维素和木质素组成多级网状结构，黄雅玲等^[44]以 5 种农用废料秸秆为模板制备了 4 类不同结构的多孔纳米 TiO_2 材料。黄雨婷等^[45]利用秸秆的特殊形貌，实现了氧化锌的晶体结构尺寸可调控性，得到了晶体粒径为 46.2 nm 的氧化锌。华侨大学周帅坤等^[46]以 SnCl_2 为原料，定量滤纸为模板，高温下脱除模板合成了粒径为 30 nm 的染料敏化太阳能电池材料 SnO_2 ，光电转换效率可达 1.51%，比商业购买的纳米 SnO_2 提高了 16%。Zhang 等^[47]同样使用滤纸模板合成了由纤维交织而成的薄片状 TiO_2 ，由于 TiO_2 纤维之间存在多次紫外反射，使得光催化活性大大增强，同时证实了滤纸纤维的存在有利于产物结晶。

3 结语

采用物理模板和化学模板合成的产物结构均匀单一，分散性好，但相对于生物模板，耗时长、成本高、化学污染大，所以大多数物理和化学模板方法只能停留在实验室阶段，难以向工业阶段转换。因此，开发一种经济、绿色的模板是研究者的长期目标。利用生物模板法制备具有天然结构材料的方法是当前材料学领域的一个研究热点，但相关的研究进展不大。

生物模板同其他两种模板一样，存在的问题大概分为三类：

第一，模板脱除问题。一般来说模板脱除采用热处理法，但是热处理带来的问题是温度过高造成模板塌陷，材料凝聚程度大，分散性降低；而温度过低，模板灰化程度不完全，残留在材料当中会影响材料特性。加上一些生物模板结构对热、酸、碱非常敏感，很难达得到令人满意的结果。所以探究一种更有优势的模板脱除方法成为了研究的首要问题。2018年，Guo等^[48]报道了在保留模板完整情况下的4种模板脱除方法，分别是微泡挤压法、膜挤压乳化法、沉淀挤压法和生物模挤压法。

第二，一些模板只有通过表面改性，才能使金属离子与结合位点更好的结合，合成的材料性能更加优良，所以如何对模板实现更优的改性也是未来需要研究的热点之一。

第三，粉体测试技术问题。纳米粉体由于表面能增大，极易团聚成为二次颗粒或者三次颗粒。团聚分为硬团聚和软团聚。通过研磨、超声分散可在一定程度上解决软团聚的问题，但仅适用于较少种类粉体测试。



参 考 文 献

- [1] Huczko A. Template-based synthesis of nanomaterials[J]. *Applied Physics A*, 2000,70(4): 365-376.
- [2] 李元伟,张猛,王小健,等. 纳米多孔金属的制备方法及其力学性能的研究进展[J]. *航空材料学报*,2018,38(5):10-23.
- [3] Penner R M, Martin C R. Electronically conductive composite polymer membranes[J].*J.Electrochem.Soc.*1986, 310-315.
- [4] Liu Y, Goebel J, Yin Y. Templated synthesis of nanostructured materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2610-2653.
- [5] Zhang Y, Lu L, Zhang Z, et al. Natural nanomaterial as hard template for scalable synthesizing holey carbon nanosheet/nanotube with in-plane and out-of-plane pores for electrochemical energy storage[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(4): 641-644.
- [6] Scisco G, Skinner A, Hill J J, et al. Nanoporous aluminum oxide templates of arbitrary thickness on silicon carrier wafer[C]Meeting Abstracts. The Electrochemical Society, 2019 (33): 1775-1775.
- [7] 高新芊, 陆文多, 户守昭, 等. 棒状多孔氧化铝负载氧化铬催化丙烷脱氢反应性能[J]. *催化学报*, 2019, 40(2): 184-191.
- [8] 倪似愚, 郑国渠, 曹华珍, 等. 多孔阳极氧化铝为模板电沉积制备纳米线的研究进展 [J]. *科技通报*,2003,19(6):466-469.
- [9] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *Journal of colloid and interface science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [10] Chen H L, Ding J, Wang Y M. Synthesis of hierarchical MgO-containing silicalite-1 zeolites with high hydrothermal stability[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(5): 1035-1040.
- [11] 陈杨. 树枝状介孔氧化硅磨粒的制备和抛光性能[J]. *材料研究学报*, 2019-6-12.
- [12] 张亚楠, 刘博文, 吴浩, 等. 以稻壳为原料合成等级孔 Y 型分子筛[J]. *工业催化*, 26(12): 39-42.
- [13] Talapaneni S N, Ramadass K, Ruban S J, et al. 3D cubic mesoporous C_3N_4 with tunable pore diameters derived from KIT-6 and their application in base catalyzed Knoevenagel reaction[J]. *Catalysis Today*, 2019, 324: 33-38.
- [14] Moosavifard S E, Shamsi J, Fani S, et al. 3D ordered nanoporous $NiMoO_4$ for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(94): 52555-52561.
- [15] 王博凯, 张涛, 程晓捷, 等. 溶胶凝胶法制备纳米氧化物陶瓷研究现状[J].*台州学院学报*,2013,35(6):50-55.
- [16] 陈改荣,徐绍红,杨军.硬脂酸溶胶凝胶法制备氧化镁纳米微粒的研究[J].*功能材料*, 2002,33(5):521-523.
- [17] Utamapanya S, Klabunde K J, Schlup J R. Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide[J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3(1): 175-181.
- [18] 王麟生, 方海红, 李强. 一种用自蔓延溶胶凝胶法专利:中国,CN100391845C[P].2006-06-04.
- [19] 曹玉萍. 纳米氧化镁颗粒和薄膜的制备[D].济南: 山东师范大学,2007.
- [20] Ouraipryvan P, Sreethawong T, Chavadej S. Synthesis of crystalline MgO nanoparticle with mesoporous-assembled structure via a surfactant-modified sol-gel process[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(21): 1862-1865.
- [21] 马丽,蒋平,孙瑞琴等.凝胶模板法制备高比表面积氧化镁[J].*催化学报*,2009,30(7):631-636.
- [22] 刘振.凝胶-燃烧法由轻烧菱镁矿制备纳米氧化镁[J].*应用化工*,2015,44(5):0810-0813.
- [23] 李美葶,罗旭东,张国栋,等.发泡法和溶胶-凝胶法制备镁质多孔材料[J]. *无机盐工业*,2017,49(1):19-21+55.
- [24] Malhotra S L, Minh L, Blanchard L P. Thermal decomposition and glass transition temperature of poly (ethyl methacrylate) and poly (n-butyl methacrylate)[J]. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1983, 19(4): 559-578.

- [25] Rahmatika A M, Yuan W, Arif A F, et al. Energy-efficient templating method for the industrial production of porous carbon particles by a spray pyrolysis process using poly (methyl methacrylate)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(33): 11335-11341.
- [26] Li H, Dai H, He H, et al. Facile route using highly arrayed PMMA spheres as hard template for the fabrication of 3D ordered nanoporous MgO[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2007, 20(6): 697.
- [27] 陈泉, 徐涛, 雷华, 等. 多功能 nano ZnO/PMMA 复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(2): 245-252.
- [28] Bender C M, Burlitch J M, Barber D, et al. Synthesis and fluorescence of neodymium-doped barium fluoride nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(7): 1969-1976.
- [29] 肖文, 钟世安, 付邦. 反相微乳液法制备纳米氧化镁颗粒及其反应机理研究[J]. *现代化工*, 2010(3):61-63.
- [30] 黄云, 马若男, 曾宪哲, 等. 软模板法制备三维花状 MgAl-LDH 及其吸附性能[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(5): 925-932.
- [31] Ohmura J F, Burpo F J, Lescott C J, et al. Highly adjustable 3D nano-architectures and chemistries via assembled 1D biological templates[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1091-1102.
- [32] Sanjay S S. Green S, Characterization and applications of nanoparticles[M].Amsterdam:Elsevier, 2019: 27-36.
- [33] Khademi-Azandehi P, Moghaddam J. Green synthesis, characterization and physiological stability of gold nanoparticles from *Stachys lavandulifolia* Vahl extract [J]. *Particuology*, 2015, 19: 22-26.
- [34] Yu J, Xu D, Guan H N, et al. Facile one-step green synthesis of gold nanoparticles using *Citrus maxima* aqueous extracts and its catalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2016, 166: 110-112.
- [35] Zhu X, Pathakoti K, Hwang H M. Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles[M].Amsterdam:Elsevier, 2019: 223-263.
- [36] Pinheiro A V, Han D, Shih W M, et al. Challenges and opportunities for structural DNA nanotechnology[J]. *Nature nanotechnology*, 2011, 6(12): 763-772.
- [37] Ke Y. Designer three-dimensional DNA architectures[J]. *Current Opinion in Structural Biology*, 2014, 27: 122-128.
- [38] Xing S, Jiang D, Li F, et al. Constructing higher-order DNA nanoarchitectures with highly purified DNA nanocages[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 7(24): 13174-13179.
- [39] 赵新美.生物模板法在制备贵金属纳米线中的应用[J]. *山东化工*,2018,47(4):29-31.
- [40] 阮秀, 董磊, 于晶, 等. 软模板法合成纳米材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2012(1):56-60.
- [41] 余晓, 陈中银, 牛新书, 等. 蛋膜结构氧化锌微纤维的合成与表征 [J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*,2007(4):103-105.
- [42] 钱君超, 陈丰, 钱前, 等. 生物鸡蛋内膜结构氧化铈材料的合成与表征 [J]. *高等学校化学学报*,2010,31(11):2116-2121.
- [43] 严晶晶. 以蛋白质为模板制备二氧化钛纳米材料及机理探讨[D].天津: 南开大学,2010.
- [44] 黄雅玲, 周羚, 罗双, 等. 秸秆模板法制备多孔纳米二氧化钛及降解甲基橙研究[J]. *河南化工*, 2013, 30(17):30-34.
- [45] 黄雨婷, 英祖萍, 郑继兴, 等. 分级多孔结构 ZnO 的秸秆生物模板法制备及光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2018(9):2031-2038.
- [46] 周帅坤, 谢奕明, 赵永婷, 等. 滤纸模板法制备纳米 SnO₂ 及其在太阳能电池中的应用[J]. *中国粉体技术*, 2014, 20(3):34-38.
- [47] Zhang Q, Li Q, Li J, et al. Photocatalysis of TiO₂ sheets prepared by templating filter paper[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2013, 24(1): 85-90.
- [48] Guo P, Huang J, Zhao Y, et al. Nanomaterial preparation by extrusion through nanoporous membranes[J/OL].

