非离子表面活性剂作用下纳米铁的制备及其表征

肖凯军¹,代佳丽¹,何其¹,朱良¹,董浩¹,李绍峰²

(1. 华南理工大学轻工与食品学院,广东广州 510640)(2. 深圳职业技术学院建筑与环境系,广东深圳 518055) 摘要:研究以不同非离子表面活性剂为分散剂,通过液相还原法制备纳米铁来改善其分散性及反应活性。本文分别以不同浓度 的聚乙二醇(4000)、聚乙二醇(20000)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂制备纳米铁,通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、 傅立叶红外光谱仪(FT-IR)、双光束紫外可见分光光度计(UV)和原子吸收分光光度计(AAS)对产物及其去除 Pb(II)效果进行了表征和研 究。SEM 显示三种表面活性剂均在一定程度上提高了纳米铁的分散性,加入 PEG-4000 和 PEG-20000 制备的纳米铁均呈细小纤维状, 加入 PVP 的纳米铁呈蓬松颗粒状;FT-IR 表明三种表面活性剂在纳米铁形成过程中未发生化学变化,而是通过静电作用、范德华力等 吸附或包覆在纳米铁表面;XRD 表明三种表面活性剂的加入并未改变纳米铁的晶相;UV 表明 PEG-20000 与 PVP 的分散效果优于 PEG-4000;AAS 表明加入 3%的 PEG-20000 时,纳米铁对 Pb(II)去除效果最好,吸附容量约为 229 mg/g。

关键词: 表面活性剂; 纳米铁; 液相还原法

文章篇号:1673-9078(2015)9-138-144

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.9.023

Characterization of Iron Nanoparticles Prepared with Non-ionic

Surfactants

XIAO Kai-jun¹, DAI Jia-li¹, HE Qi¹, ZHU Liang¹, DONG Hao¹, LI Shao-feng²

(1.College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) (2.Institute of Building and Environment, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Polyethylene glycol 4000 (PEG-4000), PEG-20000, and polyvinyl pyrrolidone (PVP) at various concentrations were used as dispersants for the preparation of iron nanoparticles with a liquid-phase reducing method. The effects of these non-ionic surfactants as dispersants were investigated to improve product dispersibility and reactivity. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), double-beam UV-visible spectrophotometry (UV), and atomic absorption spectrophotometry (AAS) were used to characterize and investigate the product and its effectiveness in removing lead (II). SEM analysis showed that all three surfactants improved the dispersibility of iron nanoparticles. Fine, fibrous iron nanoparticles were attained after adding PEG-4000 and PEG-20000, whereas fluffy particulate iron nanoparticles were obtained after adding PVP. The FT-IR results indicated that the three surfactants did not undergo chemical reactions during iron nanoparticle formation. Instead, they attached to or coated the surface of the nanoparticles through electrostatic interaction or van der Waals forces. The results of XRD demonstrated that the surfactants had no influence on the crystal phase of iron nanoparticles, and the UV results indicated the dispersion effects of PEG-20000 and PVP were superior to that of PEG-4000. The AAS results showed that the maximum adsorption capacity of lead (II) reached 229 mg/g when iron nanoparticles were prepared by adding 3% PEG-20000.

Key words: surfactants; iron nanoparticles; liquid-phase reducing method

纳米颗粒由于具有巨大的比表面积和微界面特征,可以强化多种界面反应,如对重金属离子及有机 污染物的表面吸附、专性吸附及增强的氧化-还原反应 等,对于去除污水中重金属及有机污染物,发挥着重 收稿日期: 2014-12-02

作者简介:肖凯军(1969-),男,教授,博导,研究方向:纳米材料及水处 理、新型膜材料的制备及应用。 要作用。其中,纳米铁粒子应用较为广泛,在对水中 的卤代有机物的脱氯^[1]、染料废水的脱色^[2]、无机离子 的转化^[3]以及重金属离子的还原^[4-5]等领域的应用均 有报道。然而,纳米铁因其具有超高的反应活性,与 接触空气时易被迅速氧化,并在其表面生成一层氧化 铁,导致其表面失活,而干燥会导致其自燃。同时, 纳米铁因其本身强烈的自我团聚的趋势和铁自身的磁 性,使得纳米铁在实际应用过程中,容易团聚为较大 颗粒而降低其反应活性,尤其是在离子强度相对较大

基金项目:深圳市职业技术学院重点实验室开放课题(08135450);国家自然 科学基金项目(21176092)

的地下水中^[6]。这些因素使得纳米铁在实际应用中受 到了很大限制,因此,改善纳米铁的分散性能、提高 其活性,是将纳米铁应用在废水研究领域的热点与难 点。

纳米铁颗粒的分散机理,主要是通过表面活性剂 吸附改变粒子的表面电荷分布,产生静电稳定效应、 空间位阻作用和静电空间位阻稳定效应,从而来达到 分散效果。目前,一些有机高分子聚合材料^[7]、无机 矿物材料^[8]以及表面活性剂^[9]等常被作为分散剂改善 纳米铁的分散性能。这些表面活性剂通常分为三类: 非离子型、阴离子型和阳离子型。其中,非离子型表 面活性剂因低毒、低刺激性,不受盐和溶液 pH 的影 响,性质稳定等特点,应用非常广泛。

本文采用液相还原法制备纳米铁颗粒,为提高其 分散性及反应活性,选用 PEG-4000、PEG-20000 和 PVP 作为表面活性剂,这是因为它们不会影响纳米铁 本身的化学活性,而且在实际应用中,也不会产生二 次污染危害环境。同时对纳米铁在环境领域中的应用 提供了一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

六水三氯化铁 (FeCl₃ 6H₂O): AR,台山市粤侨 试剂厂; 硼氢化钠 (NaBH₄): AR,国药集团化学试剂 有限公司; 聚乙二醇 (PEG-4000、PEG-20000): AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP,K90),德国巴斯夫有限公司;无水乙醇 (CH₃CH₂OH): AR,南京化学试剂有限公司; 0.45 μm 滤膜:德国 MEMBRANE 公司。

Nova NanoSEM 430 超高分辨率场发射扫描电子 显微镜,美国 FEI; LEICA EM SCD 500 高真空镀膜 机,北京中显恒业仪器仪表有限公司;TU-1901 双光 束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任 公司;VECTOR 33 型傅立叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;D8 ADVANCE X 射线衍射仪,德国 Bruker 公 司;Z-2000 系列原子吸收分光光度计,日本日立公司。

1.2 纳米铁材料的制备

1.2.1 纳米铁的制备

在室温下,将200 mL 0.25 mol/L 硼氢化钠溶液以 60 d/min 的速度缓慢加入到200 mL 0.045 mol/L FeCl₃ 6H₂O 溶液中,并使用电动搅拌机进行搅拌。待 NaBH₄全部滴加完后,继续搅拌15 min 直至氢气释放 完全。反应结束后用强力磁铁将黑色产物吸引到烧杯 底部,再用真空抽滤,用去离子水洗涤3次,再用无水乙醇洗涤2~3次,直至体系pH值接近中性为止。 将样品放入真空干燥箱中,将温度从50℃缓慢升至 70℃,然后在70℃下真空干燥2h,收集到的纳米 铁储存在玻璃瓶中,并放于干燥器中保存。

1.2.2 复合纳米铁的制备

在室温下,将 10 mL 浓度分别为 1%~5% (*m/V*)的表面活性剂 PEG-4000、PEG-20000 或 PVP 分别加入到 200 mL 的 0.045 mol/L FeCl₃ 6H₂O 溶液中。其他制备工艺同 1.2.1。

1.3 纳米铁材料性能表征方法

1.3.1 超高分辨率场发射扫描电子显微镜

将约为5 mg 样品用 10 mL 无水乙醇稀释,在超 声波下分散1h。利用薄铜片作为载体,先在样品台上 粘上导电胶,然后将干净的薄铜片粘在导电胶上,将 溶液滴1~2 滴在铜片上,用红外烤灯照烤5~10 min。 待样品烘干后进行喷金处理,然后在加速电压为 20 kV,速流为80 μA 的条件下放大 20000 倍进行观察。 1.3.2 X 射线衍射仪

实验条件为铜靶,入射线波长 0.15418 nm, Ni 滤波片,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描步长 0.02 度, 扫描速度 0.1 秒/步;狭缝 DS=0.5 % RS=8 mm (对应 LynxExe 阵列探测器)。

1.3.3 傅立叶红外光谱仪 FT-IR

▶ 将 PEG-4000、PEG-20000、PVP 以及所制备的对 应复合纳米铁用德国 Bruker 公司的 VECTOR 33 型傅 立叶红外光谱仪进行测定。

1.3.4 双光束紫外可见分光光度计

将 0.015 g 的样品用 15 mL 无水乙醇稀释,在超 声波下超声 40 min,然后用无水乙醇稀释 (稀释比例 为 1:4)后,在 190-600 nm 做全波长扫描。

1.3.5 原子吸收分光光度计

分别向100 mL浓度为50 mg/L的Pb²⁺标准液(调 节 pH为5.5~6.1)中加入200 mg/L的样品,在恒温摇 床(转速180 r/min,温度25 ℃)中进行吸附试验。每 隔一段时间,取上清液用原子吸收仪测定其浓度。并 计算其吸附量 q (mg/g):

 $q_t = (c_0 - c_t)V/W$

式中 c₀和 c 分别为吸附前、后重金属离子的浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; W 为吸附剂的用量, g。

1.3.6 数据分析

每个实验数据重复三次,采用 Origin8.0 统计分析 软件进行处理。

现代食品科技

2 结果与讨论

2.1 不同表面活性剂及其浓度对纳米铁形貌

的影响

2.1.1 PEG-4000 对纳米铁形貌的影响



图1 加入不同浓度的PEG-4000样品的SEM照片

Fig.1 SEM images of iron nanoparticles prepared with various

concentrations of PEG-4000

注: a:0; b:1%; c:2%; d:3%; e:4%; f:5%。

从图1中可以看出,未加入表面活性剂制备出的 纳米铁团聚现象严重,且易结块,加入PEG-4000后, 所制备的纳米铁团聚现象明显改善,很明显的呈现蓬 松指状,粒径在45~80 nm。当PEG-4000浓度低于4% 时,随着PEG-4000浓度的增大,团聚现象改善程度 也更加明显;当PEG-4000浓度增加到4%时,所制备 的纳米铁呈现丝状,分散效果达到最佳,当浓度继续 增加时,纳米铁的分散效果反而降低,这可能是因为 PEG-4000中所含的亲水基团-OH与纳米铁表面的相 互作用,有利于纳米铁颗粒在水中的分散。随着PEG 浓度的增加,纳米铁粒子表面渐渐被-OH包围,"搭 桥效应"即聚沉现象减弱。当PEG-4000增加到一定 浓度时,纳米铁粒子表面全部被覆盖,空间稳定效应

- 形成,分散效果达到极值。再加入过多的 PEG-4000
- 时,易产生桥连或空缺絮凝,使得分散性能降低^[10]。
- 2.1.2 PEG-20000 对纳米铁形貌的影响



图 2 加入不同浓度的 PEG-20000 样品的 SEM 照斤 Fig.2 SEM images of iron nanoparticles prepared with various concentrations of PEG-20000

注: a:0; b:1%; c:2%; d:3%; e:4%; f:5%。

从图 2 可以看出, PEG-20000 的加入也能明显提高纳米铁的分散性, 且制备所得的纳米铁的形貌与加入 PEG-4000 所制备的纳米铁非常类似, 均为手指状或丝状。这可能与聚乙二醇的长链分子结构有关。此外, 从图中可以看出当 PEG-20000 浓度为 3%时, 制备出的纳米铁分散效果最好。

2.1.3 PVP 对纳米铁形貌的影响

PVP 是一种水溶性酰胺类高分子聚合物,平均分子量在 1000~30000 之间,属于超分散剂^[11]。从图 3 可以看出,**PVP** 能明显提高纳米铁的分散性,且制备所得的纳米铁主要呈蓬松颗粒状。随着 **PVP** 的加入,分散效果先增加后减少,当 **PVP** 浓度为 4%时分散效果最佳。这一方面是因为 **PVP** 分子中的亚甲基具有足够长的碳链,可产生足够多的空间位阻效应,起到稳定作用;另一方面酰胺基团的负点性能提高颗粒之间的静电排斥作用,空间位阻作用与静电排斥作用相结合,提升纳米铁的分散效果。





注: a:0; b:1%; c:2%; d:3%; e:4%; f:5%

2.2 FT-IR 分析

由图 4a 可知, PEG-4000 在 3444.78 cm⁻¹ 附近的 吸收峰是其羟基的伸缩振动吸收,这是聚乙二醇的特 征谱带, 2877.43 cm⁻¹为-C-H键的伸缩振动峰, 1188.7 cm⁻¹即为-C-O-醚键的伸缩振动峰。对比 Fe/PEG-4000 图谱可知, PEG-4000 的羟基伸缩振动吸收峰(3444.78 cm⁻¹)大大减弱或消失了,而 Fe/PEG-4000 在 1339.5 cm⁻¹ 附近出现了的羟基变形振动吸收宽峰,这表明了 纳米铁与 PEG-4000 的羟基之间以一定的物理作用力 相互作用。而 PEG-4000-C-O-醚键的减弱,并且其羟 基弯曲振动峰的明显宽化,可能是因为纳米铁与醚键 中的氧存在相互作用。此外,-C-H键伸缩振动峰的大 幅度弱化或消失,也可能是纳米铁与醚键中的氧存在 相互作用而引起的。故由此可知 PEG-4000 是吸附或 包覆在纳米铁的表面,且大部分是其羟基或醚基以静 电作用、范德华力、色散力等物理作用力与纳米铁相 互作用。正是由于这种吸附或包覆作用,既抑制了离 子在已生成的颗粒表面的生长速度,也使得已生成的 颗粒相互隔离,从而抑制了团聚现象的发生。



米铁的红外谱图

Fig.4 FT-IR spectra of PEG-4000 (a), PEG-20000 (b), PVP (c) and

their corresponding iron nanoparticles

由图 4b 可知, PEG-20000 在 3485.1 cm⁻¹ 附近的 吸收峰是其羟基的伸缩振动吸收,这是聚乙二醇的特 征谱带,2877.7 cm⁻¹为-C-H 键的伸缩振动峰,1090.5 cm⁻¹ 即为-C-O-醚键的伸缩振动峰。Fe/PEG-20000 与 Fe/PEG-4000 谱图类似,均出现了羟基伸缩振动峰和 -C-H 吸收峰的大大减弱或消失,也在 1330.8 cm⁻¹ 附近 出现了羟基的变形振动吸收峰,这进一步表明了 PEG-4000 和 PEG-20000 是吸附或包覆在纳米铁的表 面,提高其分散性能的。

由图 4cPVP 谱图知, 2950.05 cm⁻¹ 处为 C-H 伸缩 振动峰; 1671.28 cm⁻¹ 和 1276.84 cm⁻¹ 处为 PVP 的特征 峰,即分别为 C=O 伸缩振动吸收峰和 C-N 伸缩振动 吸收峰^[12~13]。将 Fe/PVP 与 PVP 的红外谱图对比可知, 在 1653.9 cm⁻¹出现的吸收峰都是 PVP 的特征吸收峰; 1301.5 cm⁻¹处吸收峰的宽化,可能是 C-N 与纳米铁之间存在相互作用,使得 C-N 峰弱化,与 C-H 的变形振动吸收峰的重叠所产生的。这表明 PVP 在纳米铁的形成过程中并未发生化学变化。此外,1653.9 cm⁻¹处即 C=O 吸收峰的弱化,可能是 C=O 与纳米铁之间以配位作用相结合^[14],说明 PVP 也是以物理作用力吸附或包覆在纳米铁的表面,借助空间位阻效应和静电稳定分散机理,提高纳米铁的分散性。

2.3 XRD 分析



图 5 纳米铁、Fe/PEG-4000、Fe/PEG-20000 和 Fe/PVP 的 XRD 谱图

Fig.5 XRD spectra of iron nanoparticles, Fe/PEG-4000,

Fe/PEG-20000, and Fe/PVP

图 5 为自制的纳米铁、Fe/PEG-4000、Fe/PEG-20000 和 Fe/PVP 的 XRD 谱图,从图中可以看出,4 种样品在 20=44.78 处有较为弥散的宽锋,但未出现高结晶的 Fe(bbc)晶相以及氧化铁晶相,这说明四种样品中均存在单质零价铁,分散剂的加入并没有改变纳米铁的晶相。另外,三种复合纳米铁较纳米铁而言,其衍射峰表现出明显宽化现象,这说明了纳米铁为非晶态结构,且具有低结晶度和高无序度^[15]的结构特点,使得非晶态纳米铁具有独特的反应活性。



Fig.6 Full wavelength scanning image of iron nanoparticles



图 7 不同浓度分散剂所制备的纳米铁的吸光度 Fig.7 Light absorbance of iron nanoparticles prepared with various concentrations of PEG-4000, PEG-20000, and PVP

图 6 为所制纳米铁在无水乙醇中的紫外-可见光 谱(以乙醇为空白溶液),由图可知,其在λ=202 nm 处有强吸收峰。图7为不同浓度的分散剂所制备的纳 米铁在无水乙醇中的吸光度。一般而言,吸光度越高, 分散性能越好,反之越差^[16]。从图中可以看出,在分 散剂浓度较低时,吸光度均随着分散剂浓度的增加而 增大,当分散剂浓度达到一定值后,吸光度随分散剂 浓度增加而降低。复合纳米铁分散性能最佳所需的 PEG-4000 浓度为 4%, PEG-20000 浓度为 3%, PVP 浓度为4%。对比相同浓度的分散剂,添加 PVP 的吸 光度曲线最高, PEG-20000 的吸光度曲线与之相近但 略低, PEG-4000 的最小。这可能是因为 PVP 是一种 水溶性酰胺类高分子聚合物,一方面,其分子中的亲 油基团烷基,具有足够长的碳链,能在非水介质乙醇 中产生足够多的空间位阻效应从而起稳定作用。另一 方面,分子中含有酰胺基团,其负电性也提高了颗粒 之间的静电排斥作用,两种作用相结合,使纳米铁分 散效果良好。而聚乙二醇虽同属于高分子表面活性剂, 但链较长,易于引起架桥絮凝,分散效果稍差于 PVP。

2.5 AAS 分析



Fig.8 Pb²⁺adsorption rate curve of iron nanoparticles





Fig.9 Pb²⁺ adsorption rate curve of iron nanoparticles prepared with various concentrations of PEG-4000, PEG-20000, and PVP

图 8 为纳米铁对铅离子的吸附容量随时间变化的 关系。由图可知,纳米铁对铅离子的吸附能力较强, 在吸附初期,吸附量随着时间的增加而迅速增大,120 min 后,吸附基本达到平衡,吸附容量为167.5 mg/g。 图 9 为不同表面活性剂制备的纳米铁对铅离子吸附容 量与分散剂浓度的关系。对于同一种表面活性剂,随 着浓度的增加,其对铅离子的吸附容量均先增大后减 小。图中可明显看出,复合纳米铁对铅离子的最大吸 附容量大小分别为 Fe/PEG-20000>Fe/PVP>Fe/PEG-4000, 且加入表面活性剂后的纳米铁对铅离子的吸附 容量均高于未加入表面活性剂的纳米铁对铅离子的吸 附容量。这说明了表面活性剂 PEG-2000、PVP 和 PEG-4000 对纳米铁均有一定的分散性能,并提高了其 反应活性。特别是 PEG-20000 的加入,其反应活性最 好。这与上文中研究的加入 PEG-20000 后纳米铁的分 散性能最优是相符合的。Fe/PEG-20000、Fe/PEG-4000 和 Fe/PVP 对铅离子的最大吸附容量分别为 229 mg/g、 220.75 mg/g 和 224.1 mg/g, 对应的表面活性剂浓度分 别为 3%PEG-20000、4%PEG-4000 和 4%PVP。特别 是加入 3%PEG-20000 时,所制备的纳米铁吸附容量 提高了35%~38.9%。

3 结论

本文分别选用不同浓度的 PEG-4000、PEG-20000 和 PVP 作为表面活性剂,参与液相还原法制备纳米铁 的反应,并对其分散性能及结构进行了表征。SEM 结 果显示三种表面活性剂均在一定程度上提高的了纳米 铁的分散性能,且加入 PEG-4000 和 PEG-20000 后制 备的纳米铁均呈细小纤维状,加入 PVP 所制得的纳米 铁呈蓬松颗粒状;FT-IR 结果表明三种表面活性剂在 纳米铁的形成过程中并未发生化学变化,而是以一定 的静电作用、范德华力等吸附或包覆在纳米铁的表面; XRD 分析结果表明三种表面活性剂的加入并没有改 变纳米铁的晶相; UV 分析结果表明 PEG-20000 与 PVP 的分散效果相近,均优于 PEG-4000; AAS 分析 结果表明加入表面活性剂后的纳米铁对 Pb(II)的吸附 容量均高于未加入表面活性剂的纳米铁对 Pb(II)的吸 附容量,且加入浓度为 3%的 PEG-20000 时,其对 Pb(II)的吸附容量值最大,约为 229 mg/g。本论文的 结果可对纳米铁在环境领域的应用提供了一定的理论 基础。

参考文献

- Zhang W, Elliott D W. Application of iron nanoparticles for ground water remediation [J]. Remediation Journal, 2003, 16(2): 7-21
- [2] 任海萍,吴柳明,赵寿春.纳米零价铁对酸性品红的脱除行为[J].中南大学学报 (自然科学版),2008,39(2):307-310
 REN Hai-ping, WU Liu-ming, ZHAO Shou-chun. Removal of acid fuchsine using nanoscale zero valent iron [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2008, 39(2): 307-310
- [3] 梁丽萍,杨文君,关小红.纳米零价铁去除地下水中亚硒酸盐的动力学及机理[J].哈尔滨工业大学学报,2014,46(6): 20-24

LIANG Li-ping, YANG Wen-jun, GUAN Xiao-hong. Reductive removal of Se (IV) by nanoscale zero-valent iron under anoxic conditions: kinetics and mechanism [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014, 46(6): 20-24

- [4] Zhang X, Lin S, Lu X Q, et al. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(3):243-248
- [5] Wu X W, Ma H W, Yang J, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by a poly-elemental mesoporous adsorbent
 [J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 5516-5521
- [6] Sun Y .P, Li X Q, Zhang W X, et al. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A, 2007, 308(1-3): 60-66
- [7] 张娜,耿兵,李铁龙,等.壳聚糖稳定纳米铁去除地表水中 Cr(VI)污染的影响因素[J].环境化学,2010,29(2):290-294
 ZHANG Na, GENG Bing, LI Tie-long, et al. Removal of Cr(VI) from surface water using chitosan stable nano iron [J]. Environmental Chemistry, 2010,29(2): 290-294
- [8] Li S Z, Wu P X, Li H L, et al. Synthesis and characterization

Modern Food Science and Technology

of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles [J]. Applied Clay Science, 2010, 50(3): 330-336

[9] 李玲.表面活性剂与纳米技术[M].北京:化学工业出版社, 2004

LI Ling. Surfactant and nanotechnology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004

[10] 章莉娟,郑忠.胶体与界面化学(第二版)[M].广州:华南理工 大学出版社,2006

ZHANG Li-juan, ZHENG Zhong. Colloid and interface chemistry(second edition) [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2006

- [11] 杨江海,张振忠,赵芳霞,等.不同分散剂对纳米铋粉在无水 乙醇中分散性能影响[J].铸造技术,2008,29(12):1709-1711
 YANG Jiang-hai, ZHANG Zhen-zhong, ZHAO Fang-xia, et al. Effect of Different Surfactants on the Dispersion Properties of Bismuth Nanoparticles in the Alcohol Solvent
 [J]. Foundry Technology, 2008, 29(12): 1709-1711
- Baykal A, Bitrak N, Unal B, et al. Polyol synthesis of (polyvinylpyrrolidone) PVP-Mn₃O₄ nanocomposite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 502(1): 199-205

- [13] Zhang Z Y, Shao C L, Gao F, et al. Enhanced ultraviolet emission from highly dispersed ZnO quantum dots embedded in poly (vinyl pyrrolidone) electrospun nanofibers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 347(2): 215-220
- [14] 李素君,卫建军,余江,等.羧甲基纤维素包覆纳米铁的制备 及其分散性研究[J].环境科学与技术,2010,33(9):15-18
 LI Su-jun, WEI Jian-jun, YU Jiang, et al. Preparation and disperity of nanoiron particles coated with carboxymethyl cellulose [J]. Environmental Science Technology, 2010, 33(9): 15-18
- [15] Yan W L, Lien H L, Koel B E, et al. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook [J]. Environmental Science: Processes and Impacts. 2013, 15: 63-77
- [16] 许莹,王娟.纳米级零价铁的湿化学法制备及性能表征[J]. 化学研究与应用,2009,21(5): 665-669
 XU Ying, WANG Juan. Preparation and characterization of nanoscale zero valent iron using wet chemical method [J].
 Chemical Research and Application, 2009, 21(5): 665-669