

超分子水凝胶原位制备纳米镍及其在对硝基苯酚催化还原中的应用

张以民¹, 刘洋¹, 陈侣¹, 张雄志^{1,2*}

(1. 武汉科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430081;

2. 武汉科技大学耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:在超分子水凝胶中负载 Ni²⁺, 再添加 NaBH₄ 原位还原制备得到纳米镍。利用 EDS、SEM、TEM 及流变等方法对复合催化剂进行结构和性能表征, 结果发现纳米镍尺寸约为 5~10 nm, 均匀分散于水凝胶中, 复合催化剂具有良好的自修复能力。利用 UV-Vis 研究了其在催化还原 4-NP 中的性能, 通过对反应随时间的变化及在不同温度下的催化性能研究发现, 该反应动力学数据符合一级反应特征, 表观速率常数与反应温度呈线性关系, 催化剂重复使用 6 次后仍然保持了良好的催化性能。

关键词: 纳米镍; 超分子水凝胶; 催化剂; 自修复; 4-硝基苯酚

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)06-0124-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.025

Preparation of nickel nanoparticles in supramolecular hydrogels and application in catalytic reduction of 4-nitrophenol

ZHANG Yi-min¹, LIU Yang¹, CHEN Lv¹, ZHANG Xiong-zhi^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Ni nanoparticles are obtained through in-situ reduction of Ni²⁺ by NaBH₄ within supramolecular hydrogels. The structures and properties of the composite catalysts are characterized by EDS, SEM, TEM and rheological method. It is found out that Ni nanoparticles have a size of 5–10 nm, and disperse homogeneously in 3D hydrogel matrix. The composite catalysts behave self-healing property. The performance of the composite catalysts in catalytic reduction of 4-nitrophenol are studied by means of UV-Vis spectroscopy, and the impact of reaction time and temperature on the catalytic performance are also studied. Results show that the reaction kinetic data accord with the pseudo-first order reaction, there is linear relationship between apparent rate constant and reaction temperature. The composite catalysts still maintain good catalytic performance after being reused for 6 times.

Key words: Ni nanoparticles; supramolecular hydrogels; catalyst; self-healing; 4-nitrophenol

4-硝基苯酚(4-nitrophenol, 4-NP)主要来自纺织、印刷、制药工业和石油化工等废水, 是一类高毒性、难降解的有机污染物^[1-2]。常用的吸附、光催化及生物降解等处理 4-NP 的技术中, NaBH₄ 还原 4-NP 生成 4-氨基苯酚(4-aminophenol, 4-AP)具有条件温和、高效、快速和环境友好等优势^[3-4]。其中还原产物 4-AP 是环境友好的化学品, 是合成农药、塑料制品、染料和其他精细化学品的工业原料^[5-6]。但是该还原反应非常缓慢, 需要加入催化剂以促进反应^[7], 因此研究和开发高效的催化剂用以催化还原 4-NPs 成为研究的热点。

纳米金属具有高比表面积、量子尺寸效应和较强的活性等优势, 被广泛应用作催化剂^[8-9]。但是

纳米材料高的比表面能会在催化反应中引起其聚集, 导致活性位点的减少而降低催化活性^[10], 因此寻找合适的载体以有利金属纳米颗粒均匀分散和固定成为研究的重点。在广泛使用的载体如石墨烯、聚苯乙烯微球、MOFs 和分子筛等材料中^[2, 11-13], 水凝胶由于自身独特优势引起科研人员的关注。水凝胶(hydrogel)是一种以水为分散介质的 3D 网状聚合物凝胶, 具有亲水多孔结构、高比表面、高含水量等特性, 尤其在水相催化中是非常理想的载体材料^[14]。水凝胶的亲水性聚合物链可以结合金属离子, 为高分散的纳米催化剂原位制备及固定提供位点, 催化剂在反应结束后仍然分散于水凝胶中, 便于回收利用^[15]。如 Zhu 等^[16]在壳聚糖水凝胶中原位

收稿日期: 2021-06-30; 修回日期: 2022-04-06

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(Nos. 21801199); 湖北省大学生创新创业训练计划项目(S202010488004)

作者简介: 张以民(2000-), 男, 本科生, 研究方向为超分子化学, bdcmzym@163.com; 张雄志(1989-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为超分子聚合物, 通讯联系人, zhangxiongzi@wust.edu.cn。

制备了纳米钡用以催化还原 4-NP,发现水凝胶能很好地阻止钡纳米的聚集。但是通常共价交联制备得到水凝胶在被破损后很难自修复,这影响了实际应用。

超分子水凝胶是一类通过一定强度和方向性的非共价键交联的水凝胶,具备共价交联的聚合物不具备的自修复等性能^[17-20],因此以超分子水凝胶为载体可以更好地适应实际应用,但是由于贵金属的珍稀和高成本限制其广泛使用,发展铁、钴、镍等廉价且储量较丰富的金属替代贵金属具有重要意义。因此,笔者在超分子水凝胶中负载 Ni²⁺,再添加 NaBH₄ 原位还原制备得到纳米镍,并研究了其在不同条件下催化还原 4-NP 的性能。

1 实验与表征

1.1 仪器和试剂

丙烯酰胺、苜溴、硼氢化钠、氢氧化钠、氯化镍、4-硝基苯酚等,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(98%)、1-乙烯基咪唑,分析纯,阿拉丁生产;丙烯酸减压蒸馏后使用;去离子水,实验室自制。葫芦[8]脲(CB[8])及超分子水凝胶的制备按照文献^[19,21]中所述制备方法得到。

集热式恒温加热水浴磁力搅拌器;电热真空干燥箱;分析天平;冷冻干燥机。紫外-可见分光光度计(UV-Vis,日本岛津 3600);X-射线能量色散谱(EDS)及场发射扫描电镜(SEM, Nova 400 Nano SEM, FEI, USA);透射电镜(TEM,日本电子 JEM-2100);核磁共振仪(美国 BrukerAV III-600 MHz型);流变仪(美国 TA HR-10)。

1.2 复合催化剂的制备

将丙烯酰胺(1.42 g, 20 mmol)、丙烯酸(1.40 g, 20 mmol)、客体化合物 G(0.530 g, 2 mmol)和 20 mg 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)加入 20 mL 蒸馏水中,氮气氛围下,60℃反应 6 h,将得到的聚合物溶液与 CB[8]混合形成超分子水凝胶。将 0.1 g 上述超分子水凝胶加入 5 mL 10 mmol/L 的 NaOH 水溶液中,于摇床上混合 2 h 后水洗 5 遍,再加入 5 mL 10 mmol/L 的 NiCl₂ 溶液,于摇床上混合 12 h 后,用水洗去表面过量的离子,得到吸附有 Ni²⁺的水凝胶。加入 1 mL 238 mol/L 的 NaBH₄ 溶液到水凝胶中,再于摇床上继续反应 2 h,得到超分子水凝胶复合物,水洗 5 次后冷冻干燥。

1.3 催化还原测试

将 Ni/CB[8]水凝胶加入到 1.26 mL 水中,然后

和 70 μL 1.4 mmol/L 的 4-NP 一起加入到 2 mL 的比色皿中。再加入 70 μL 238 mmol/L NaBH₄ 溶液进行催化还原,动力学过程在 UV-Vis 测得。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂的表征

首先对复合催化剂(Ni/CB[8]水凝胶)的结构进行 EDS 表征,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看到有镍元素的存在^[22],其质量分数约为 2.97%,表明复合催化剂中镍元素的存在。

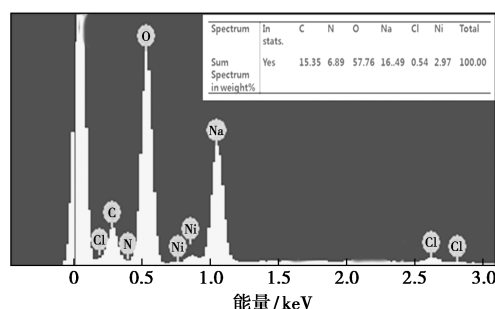


图 1 Ni/CB[8]水凝胶的 EDS

利用 SEM 对冷冻干燥后的样品进行形貌测试,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,水凝胶具有 3D 多孔结构,孔的直径尺寸约为 100 μm。可以看到大量小颗粒随机分布在水凝胶孔及表面上,表明纳米颗粒在水凝胶中的原位制备。水凝胶不仅作为纳米颗粒的载体,同时还有效阻止了其聚集,这有利于增加催化剂的活性位点,从而提升催化性能,同时宏观水凝胶的存在也有利于催化剂的回收利用^[15]。

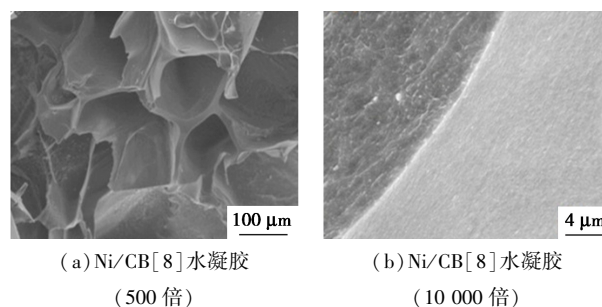
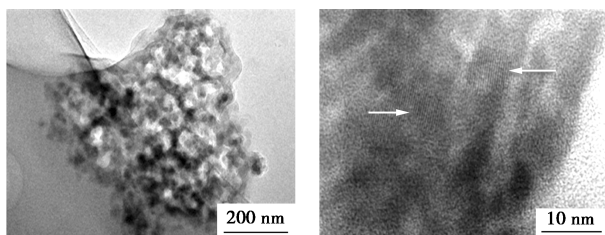


图 2 Ni/CB[8]水凝胶的 SEM 图

为了进一步研究复合催化剂的内部形貌及结构,利用 TEM 对其进行分析,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,在浅色的水凝胶的骨架上随机分散了深色的颗粒,由于金属纳米和有机高分子的相对衬度不同,深色的为金属颗粒。从图 3(b)中的高倍透射电镜(HRTEM)上看到纳米颗粒的晶格条纹,进一步证明了纳米颗粒的金属结构,结合之前的

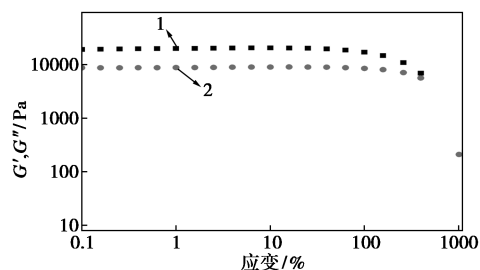
EDS 结果,该纳米颗粒为纳米镍^[23]。



(a) Ni/CB[8] 水凝胶的 TEM (b) Ni/CB[8] 水凝胶的 HTEM

图 3 Ni/CB[8] 水凝胶的 TEM 及 HTEM 图

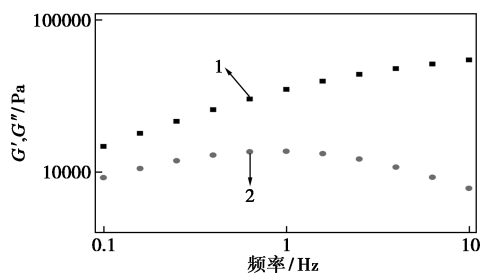
为了研究水凝胶的自修复性能,在 25℃ 下,以固定频率 1 Hz 对 Ni/CB[8] 超分子水凝胶从 0.1% 到 1 000% 进行流变应变扫描,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在极宽的线性黏度区域(0.1% ~ 50%)内,储能模量(G')和损耗模量(G'')几乎保持不变,随后,水凝胶的结构在高应变剪切下被破坏。此外,在线性黏度范围内, (G') 大于损失模量 (G''),证实制备的复合催化剂具有一般水凝胶的弹性行为^[24]。当剪切应变超过 50% 时, Ni/CB[8] 水凝胶的 G' 和 G'' 显著降低,在 G' 和 G'' 之间观察到交点,此时发生了凝胶-溶胶转化,即复合催化剂由凝胶态转变为准液态溶胶态^[25]。



1—储能模量 G' ; 2—损耗模量 G''

图 4 Ni/CB[8] 超分子水凝胶的流变应变扫描结果

在频率扫描范围为 0.1 ~ 10 Hz、25℃、固定应变为 1% 的条件下,考察了超分子水凝胶的弹性行为,如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在整个频率范围

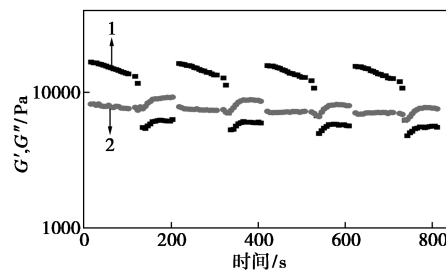


1—储能模量 G' ; 2—损耗模量 G''

图 5 超分子水凝胶的弹性行为结果

内, G' 仍远高于 G'' , 说明水凝胶形成了三维网络, 其弹性特性占主导地位。超分子水凝胶也表现出频率相关的模量行为^[26]。在频率为 0.1 Hz 时, 水凝胶的 G' 为 1.5 kPa; 在频率为 10 Hz 时, G' 增加到 5.5 kPa。

在高幅振荡参数应变 $\gamma = 1000\%$ 、频率 $f = 1$ Hz 和低幅振荡参数 $\gamma = 5\%$ $f = 1$ Hz 的条件下, 通过流变研究了水凝胶的自修复性能, 结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 在较小的应变(0.5%)下, G' 大于 G'' , 表明存在独立的水凝胶。在高应变振荡扫描(800%)时, G' 急剧下降, 并低于 G'' , 表明水凝胶网络被破坏。在低幅度应变扫描(0.5%)时, G' 和 G'' 几乎恢复, 且过程是可逆的, 实验结果进一步验证了该水凝胶具有自修复性^[27], 这一特性可以扩宽其应用领域。



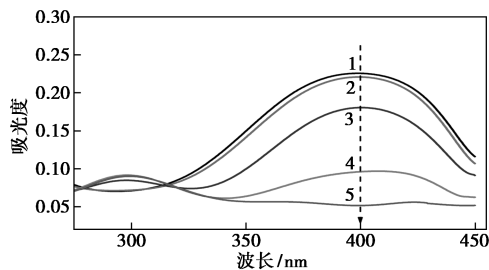
1—储能模量 G' ; 2—损耗模量 G''

图 6 水凝胶的自修复性能

为了进一步更加直观呈现 Ni/CB[8] 超分子水凝胶的自修复性能, 用刀将水凝胶切断, 然后在室温(约 25℃)下将两部分连接约 1 min。结果整个水凝胶片可以在不断裂的情况下被提起, 进一步表明该复合催化剂具有良好的自修复性^[27]。

2.2 催化还原 4-NP

Ni/CB[8] 水凝胶催化还原 4-NP 的性能如图 7、图 8 所示。从图 7 中可以看出, 伴随着 400 nm 处吸收峰的降低, 在 305 nm 处有新峰出现, 表明 4-NP

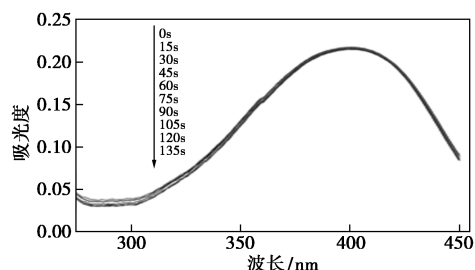


1—0 s; 2—15 s; 3—30 s; 4—45 s; 5—60 s

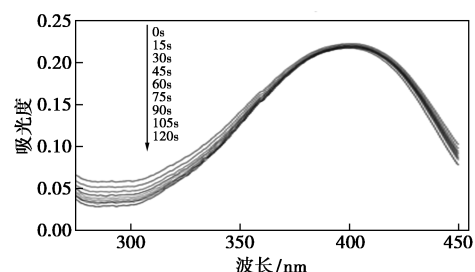
图 7 4-NP 的催化还原中 UV-Vis 吸收光谱随时间的变化曲线

向4-AP的转变,可以通过吸收峰的变化来追踪反应的动力学^[28-29]。在实验过程中,由于使用的NaBH₄大大过量,可以认为其与反应速率无关。Ni/CB[8]水凝胶的催化活性通过在NaBH₄存在下4-NP的还原得到证实,通过测量4-NP在400 nm处吸光度随反应时间的变化,绘制ln(A/A₀)与反应时间(t)的关系,可以通过谱线的斜率测量表观速率常数(k_{app})^[30]。

从图8(a)中可以看出,在反应溶液中加入纯CB[8]基水凝胶,4-NP浓度不变,说明CB[8]水凝胶对催化反应没有影响;从图8(b)中可以看出,在另一组实验中在反应溶液中只加入NaBH₄,发现4-NP浓度几乎不变,说明单纯NaBH₄下催化反应非常缓慢。



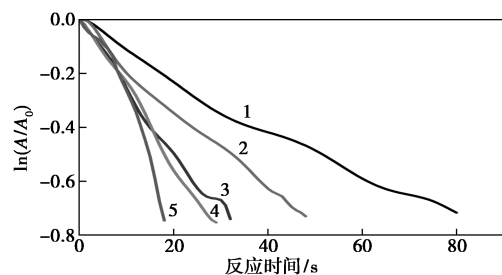
(a) 纯CB[8]基水凝胶下4-NP的UV-Vis吸收光谱随时间的变化



(b) NaBH₄下4-NP的UV-Vis吸收光谱随时间的变化

图8 Ni/CB[8]水凝胶催化还原4-NP的性能

不同温度下400 nm处的吸光度随时间的变化情况如图9所示。从图9中可以看出,所有的催化



1—16°C; 2—25°C; 3—34°C; 4—43°C; 5—52°C

图9 不同温度下400 nm处的吸光度随时间的变化情况

反应都在几分钟内完成了100%的转化率,说明Ni/CB[8]水凝胶具有良好的催化效果。结果表明,ln(A/A₀)与反应时间呈线性相关,证实了反应符合一级动力学^[28];根据斜率计算,Ni/CB[8]水凝胶在25°C时的表观速率常数(k_{app})约为3.96×10⁻² s⁻¹。Ni纳米颗粒的高催化活性是由于其高分散性和纳米材料性质赋予的,这与上述的Ni/CB[8]水凝胶表征结果一致。

从图9中还可以看出,在52°C条件下,4-NP完全转化为4-AP只需18 s,反应后水溶液没有变黑,证明Ni纳米颗粒在超分子水凝胶中具有良好的催化作用,并成功得到了保护。用该反应的k_{app}值来比较温度对反应的影响,k_{app}值随反应温度的升高而增大。表明4-NP的还原是一个吸热反应,较高的温度促进了还原反应^[31]。4-NP的催化还原的Arrhenius拟合图如图10所示,根据Arrhenius方程计算该反应的表观活化能(E_a)为31.62 kJ/mol。

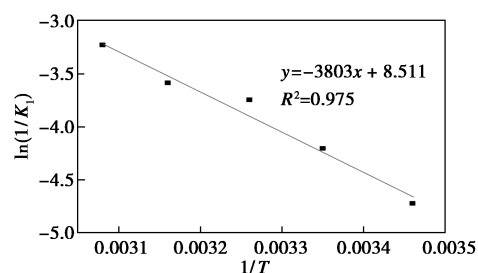


图10 4-NP的催化还原的Arrhenius拟合图

决定催化剂经济可行性的2个重要指标是其可重复使用性和保持催化性能的能力^[32]。由于催化反应是在水凝胶中完成,反应后将催化剂从反应混合物中分离比较方便。此外,为了研究催化次数与催化剂催化性能的影响,在相同条件下测定其催化4-NP反应的相对活性,以表征催化剂的循环使用性能。在每次反应后,用水将反应混合物冲洗5次,除去多余的离子和4-AP。同一催化剂在不同时间下的相对活性如图11所示。由图11中可以看出,

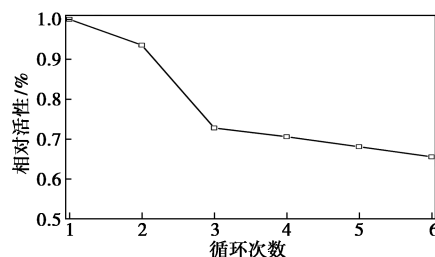


图11 在25°C下Ni/CB[8]水凝胶的相对活性随催化次数的变化情况

该催化剂在重复使用 6 次后仍然保持了良好的催化性能。

3 结论

以超分子水凝胶为反应器,原位制备了纳米镍,对复合催化剂的结构及自修复性能进行研究,并研究了其在催化还原对 4-硝基苯酚中的催化性能,25℃ 下的速率常数 k_{app} 为 $3.96 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$,反应的活化能为 31.62 kJ/mol。超分子水凝胶不仅作为 Ni 纳米颗粒的载体,还有效阻止了其聚集,且宏观水凝胶的存在也有利于催化剂的回收利用。

参考文献

- [1] Zhang Y, Kuwahara Y, Mori K, *et al.* Construction of hybrid MoS₂ phase coupled with SiC heterojunctions with promoted photocatalytic activity for 4-nitrophenol degradation[J]. *Langmuir*, 2020, 36:1174-1182.
- [2] Abdelhamid H N. High performance and ultrafast reduction of 4-nitrophenol using metal-organic frameworks[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9:104404.
- [3] Neal R D, Hughes R A, Sapkota P, *et al.* Effect of nanoparticle ligands on 4-nitrophenol reduction: Reaction rate, induction time, and ligand desorption[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10:10040-10050.
- [4] Naseer F, Ajmal M, Bibi F, *et al.* Copper and cobalt nanoparticles containing poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel composites for rapid reduction of 4-nitrophenol and fast removal of malachite green from aqueous medium[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39:3187-3198.
- [5] Sandip S, Anjali P, Subrata K, *et al.* Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction[J]. *Langmuir*, 2010, 4:2885-2893.
- [6] 赵士夺,任书成,李其明,等. 纳米尖晶石 CuFe_xCo_{2-x}O₄ 的制备及其在对硝基苯酚催化还原中的应用[J]. *化工进展*, 2017, 36:1301-1305.
- [7] Mohtasham H, Gholipour B, Rostamnia S, *et al.* Hydrothermally exfoliated P-doped g-C₃N₄ decorated with gold nanorods for highly efficient reduction of 4-nitrophenol[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 614:126187.
- [8] Xu L, Yu S H, Yang Y, *et al.* Stability and reactivity: Positive and negative aspects for nanoparticle processing[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118:3209-3250.
- [9] 雷锐,陈荣生,张博威,等. Fe₂O₃/ZnO 纳米复合结构的制备及其光催化性能研究[J]. *武汉科技大学学报:自然科学版*, 2017, 40(6):415-421.
- [10] Ding R, Chen Q, Luo Q, *et al.* Salt template-assisted in situ construction of Ru nanoclusters and porous carbon: Excellent catalysts toward hydrogen evolution, ammonia-borane hydrolysis, and 4-nitrophenol reduction[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22:835-842.
- [11] Cui C, Tang Y, Ziaee M, *et al.* Highly dispersed ultrafine palladium nanoparticles enabled by functionalized porous organic polymer for additive-free dehydrogenation of formic acid[J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 10:1431-1437.
- [12] Zhao Y, Wu Z, Wang Y, *et al.* Facile fabrication of polystyrene microsphere supported gold-palladium alloy nanoparticles with superior catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol in water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 529:417-424.
- [13] Zhu W, Guo Y, Ma B, *et al.* Fabrication of highly dispersed Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide for solid phase catalytic hydrogenation of 1,4-bis(phenylethynyl) benzene[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45:8385-8395.
- [14] Guo Y, Bae J, Fang Z, *et al.* Hydrogels and hydrogel-derived materials for energy and water sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120:7642-7707.
- [15] Sahiner N. Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38:1329-1356.
- [16] Zhu J, Zhang X, Qin Z, *et al.* Preparation of PdNPs doped chitosan-based composite hydrogels as highly efficient catalysts for reduction of 4-nitrophenol[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 611:125889.
- [17] 徐江飞,张希. 中国超分子聚合物的研究与动态[J]. *高分子学报*, 2017, (1):37-49.
- [18] 杜丽娜,王磊,刘佳,等. 温度和 pH 双重敏感性自愈超分子水凝胶[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2016, 62(1):36-44.
- [19] He T, Luo L, Yang J, *et al.* Self-healing and high reusability of Au nanoparticles catalyst based on supramolecular hydrogel[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583:123954.
- [20] 刘元勋,杨汉,陈倡,等. 超分子水凝胶软反应器制备钯纳米催化剂的研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(12):97-100.
- [21] Zhang X, Liu Y, Wen J, *et al.* Host-guest interaction-mediated fabrication of a hybrid microsphere-structured supramolecular hydrogel showing high mechanical strength[J]. *Soft Matter*, 2020, 16:3416-3424.
- [22] 彭奥会,杨波,韩琪,等. Ni/PVA 催化剂催化还原对硝基苯酚性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(9):9214-9220.
- [23] Zhu Z, Guo X, Wu S, *et al.* Preparation of nickel nanoparticles in spherical polyelectrolyte brush nanoreactor and their catalytic activity[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(24):13848-13853.
- [24] Ge Y, Gong H, Shang J, *et al.* Supramolecular gel based on crown-ether-appended dynamic covalent macrocycles[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2019, 40:1800731.
- [25] Criado-Gonzalez M, Wagner D, Rodon Fores J, *et al.* Supramolecular hydrogel induced by electrostatic interactions between polycation and phosphorylated-fmoc-tripeptide[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32:1946-1956.
- [26] Pugliese R, Gelain F. Characterization of elastic, thermo-responsive, self-healable supramolecular hydrogel made of self-assembly peptides and guar gum[J]. *Materials & Design*, 2020, 186:108370.

- [8] Bakshi P S, Selvakumar D, Kadirvelu K, *et al.* Chitosan as an environment friendly biomaterial—a review on recent modifications and applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150: 1072–1083.
- [9] Aramesh N, Bagheri A R, Bilal M. Chitosan-based hybrid materials for adsorptive removal of dyes and underlying interaction mechanisms [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 399–422.
- [10] Sohni S, Hashim R, Nidaullah H, *et al.* Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 1304–1317.
- [11] Burillo J C, Ballinas L, Burillo G, *et al.* Chitosan hydrogel synthesis to remove arsenic and fluoride ions from groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126070.
- [12] Riegger B R, Bäurer B, Mirzayeva A, *et al.* A systematic approach of chitosan nanoparticle preparation via emulsion crosslinking as potential adsorbent in wastewater treatment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 46–54.
- [13] 张香平, 白银鸽, 闫瑞一, 等. 离子液体萃取分离有机物研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1587–1605.
- [14] Khraishah M, Almomani F, Inamdar M, *et al.* Ionic liquids application for wastewater treatment and biofuel production: A mini review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337: 116421.
- [15] Hejazifar M, Lanaridi O, Bica-Schröder K. Ionic liquid based microemulsions: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 303: 112264.
- [16] Li T, Han X, Bao R, *et al.* Preparation and properties of water-in-oil shiitake mushroom polysaccharide nanoemulsion [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 140: 343–349.
- [17] Chiappisi L, Noirez L, Gradzielski M. A journey through the phase diagram of a pharmaceutically relevant microemulsion system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 473: 52–59.
- [18] Sandhu R K, Kaur A, Kaur P, *et al.* Solubilization of surfactant stabilized gold nanoparticles in oil-in-water and water-in-oil microemulsions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336: 116305.
- [19] Guo L, Fang Y, Liang X, *et al.* Influence of polysorbates (tweens) on structural and antimicrobial properties for microemulsions [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2020, 590: 119939.
- [20] Yanat M, Schroën K. Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles; with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 161: 104849.
- [21] 陈晓强, 潘伟斌, 孙捷颖. 过硫酸盐对全氟辛酸的脱氟效果及其动力学模型 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(7): 2995–3002.
- [22] 杨美琪, 孙雪菲, 王曙光. 羧甲基壳聚糖-葡聚糖微球对氟离子吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(12): 4562–4568.
- [23] Chiappisi L, Noirez L, Gradzielski M. A journey through the phase diagram of a pharmaceutically relevant microemulsion system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 473: 52–59.
- [24] Morales E, Burgos-Díaz C, Zúñiga R N, *et al.* Effect of interfacial ionic layers on the food-grade o/w emulsion physical stability and astaxanthin retention during spray-drying [J]. *Foods*, 2021, 10(2): 312.
- [25] Yuan X, Li Z, Feng Y, *et al.* Phase behavior and microstructure of azobenzene ionic liquids based photo-responsive microemulsions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 277: 805–811.
- [26] Liu W, Pan N, Han Y, *et al.* Solubilization, stability and antioxidant activity of curcumin in a novel surfactant-free microemulsion system [J]. *LWT*, 2021, 147: 111583.
- [27] Xu J, Yin A, Zhao J, *et al.* Surfactant-free microemulsion composed of oleic acid, *n*-propanol, and H₂O [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(1): 450–456.
- [28] Hemmat Esfe M, Afrand M, ROSTAMIAN S H, *et al.* Examination of rheological behavior of mwcnts/zno-sae40 hybrid nano-lubricants under various temperatures and solid volume fractions [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2017, 80: 384–390.
- [29] Bajpai A K. Facile preparation of ionotropically crosslinked chitosan-alginate nanosorbents by water-in-oil (w/o) microemulsion technique: Optimization and study of arsenic(v) removal [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100920. ■
- [30] Pandit M A, Sai Hemanth Kumar D, Billakanti S, *et al.* Chalcocopyrite with magnetic and dielectric properties: An introductory catalyst for 4-nitrophenol reduction [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124: 18010–18019.
- [31] Narayanan R K, Devaki S J. Brawny silver-hydrogel based nanocatalyst for reduction of nitrophenols: Studies on kinetics and mechanism [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54: 1197–1203.
- [32] Xu H, Sang Y, Xu B, *et al.* Immobilization of gold nanoparticles on poly(4-vinylpyridine)-grafted carbon nanotubes as heterogeneous catalysts for hydrogenation of 4-nitrophenol [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3: 12169–12177. ■

(上接第 128 页)