

蒙脱石载体对“核-壳”结构零价铁纳米颗粒制备及其尺寸控制的影响与机理

樊明德^{①②}, 袁鹏^{①*}, 陈天虎^③, 何宏平^①, 袁爱华^④, 陈康敏^⑤, 朱建喜^①, 刘冬^{①⑥}

① 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

② 内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021;

③ 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009;

④ 江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003;

⑤ 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212003;

⑥ 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 联系人: yuanpeng@gig.ac.cn

2009-05-12 收稿, 2009-12-21 接受

国家自然科学基金(批准号: 40672036)、中国科学院知识创新工程(编号: Kzcx2-yw-112)、国家杰出青年科学基金(批准号: 40725006)和内蒙古大学高层次人才引进项目(编号: 220090131)资助

摘要 以蒙脱石为载体和分散剂, 通过硼氢化钠化学液相还原三价铁离子成功制备了负载在蒙脱石上的零价铁纳米颗粒. 所得零价铁纳米颗粒不含硼化合物杂质, 具有较高的单分散性, 且在蒙脱石上分散良好. 铁颗粒本身具核-壳结构, 内核为单质铁, 外壳为铁氧化物. 外壳厚度保持在 3 nm 左右, 赋予铁纳米颗粒较强的抗氧化能力. 通过控制三价铁离子用量可对所得铁纳米颗粒尺寸进行调节, 这种调节主要与蒙脱石所起分散作用有关.

关键词

零价铁纳米颗粒
蒙脱石
核-壳结构
化学液相还原

零价铁(Zerovalent iron, ZVI)纳米颗粒以其卓越的磁性能及巨大的应用潜力备受瞩目, 可广泛用于磁流变流体制备^[1]、磁共振成像^[2]、磁性数据存储材料开发^[3]及催化^[4]与环境修复^[5-7]等众多领域. 当前, 已发展出多种物理、化学方法用于零价铁纳米颗粒的制备. 其中, 以碱金属硼氢化物(如 NaBH_4 , KBH_4)作为还原剂的化学液相还原法是一种较为重要和常用的方法, 这种方法通常是在水溶液中利用碱金属硼氢化物还原 Fe(II) 或 Fe(III) 来制备零价铁纳米颗粒. 其最大优点在于操作简单, 能在大多数实验室展开^[8], 但也存在一定的局限性, 这种方法受制备条件影响较大^[9], 且容易向制得的零价铁纳米颗粒中引入硼化合物杂质^[10,11]. 此外, 该方法还需面对零价铁纳米颗粒容易氧化和团聚的问题.

零价铁纳米颗粒比表面积大、反应活性强、容易氧化, 为其实际应用带来了困难, 常用的解决办法是

在其表面包覆外壳, 抑制进一步氧化. 以表面自生的铁氧化物包覆铁纳米颗粒简单、有效, 且充分考虑了表面铁氧化物难于避免的实际情况, 极具吸引力^[12-15]. 除了容易氧化, 零价铁纳米颗粒尺寸微小、表面能巨大, 还容易团聚. 通常可利用聚合物或表面活性剂^[16,17]作为稳定剂降低纳米颗粒的团聚程度. 此外, 多种无机或有机化学惰性载体, 如氧化铝^[18]、活性炭^[19]、沸石分子筛^[20]、黏土矿物^[21]、枝状聚合物^[22]、树脂^[23]等也被用来稳定纳米颗粒. 纳米颗粒稳定于载体上易于回收、循环利用^[24,25], 同时便于造粒、存储和运输^[26], 使其在催化与环境修复方面的应用更为有利, 更具环境友好性. 蒙脱石具有独特的阳离子交换及可膨胀性能^[27], 作为载体较为常用. 它是一种 2:1 型的层状硅酸盐粘土矿物, 其结构单元层由二个硅氧四面体片夹一个铝氧八面体片构成. 由于同晶取代, 蒙脱石结构单元层荷永久负电荷, 层间

英文版见: Fan M D, Yuan P, Chen T H, et al. Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-0062-1

域内存在平衡负电荷的水合阳离子,并易通过离子交换向层间域内引入其他阳离子.以蒙脱石为载体和分散剂,通过化学液相还原法已成功制备了 Rh^[24], Pt^[21], Au^[28]等多种金属纳米颗粒,但很少涉及 Fe. Zhang 和 Manthiram^[10]在以 NaBH₄液相还原 Fe(II)制备零价铁纳米颗粒的研究中尝试引入蒙脱石,但只得到 Fe-B 无定形簇,并未成功制备出零价铁.这可能与方法本身存在的诸多局限性有关,也说明引入蒙脱石的情况下,以该方法制备零价铁纳米颗粒的相关制备条件与机理还值得研究.

本文介绍了以蒙脱石为载体和分散剂通过 NaBH₄化学液相还原 Fe(III)制备零价铁纳米颗粒的情况,同时探讨了蒙脱石作为载体和分散剂所起的作用及其作用机理.基于金属纳米颗粒尺寸依赖现象明显,颗粒尺寸可对其性质产生明显影响^[29],我们还尝试了通过控制反应物 Fe(III)用量对零价铁纳米颗粒尺寸进行调节.

1 实验

(i) 样品与试剂. 蒙脱石原土采自内蒙古,通过常用的沉降方法分级、提纯后^[30],收集粒度小于 2 μm 部分并依文献所述方法用 NaCl 进行钠化处理^[31].所得钠基蒙脱石记为 Na⁺-Mt,在零价铁纳米颗粒制备过程中用作载体和分散剂,通过醋酸铵法^[32]测得其阳离子交换容量(cationic exchange capacity, CEC)为 111.1 mmol/100 g. FeCl₃·6H₂O 和 NaBH₄均为购自本地的分析纯试剂,实验用水均为蒸馏水.

(ii) 实验方法. 参考 Wang 和 Zhang^[5]制备零价铁纳米颗粒的方法,经适当改进,在有蒙脱石存在的 FeCl₃·6H₂O 溶液中以 NaBH₄还原 Fe(III),制备负载在蒙脱石上的零价铁纳米颗粒,并考察 Fe(III)用量对所得铁纳米颗粒尺寸的影响.具体操作过程为:不断搅拌下于常温分散 Na⁺-Mt(2.0 g)于 100 mL 蒸馏水,24 h 后向其中加入一定量的 FeCl₃·6H₂O,使 Fe(III)用量分别相当于 1,2,4 和 6 倍蒙脱石阳离子交换容量.继续搅拌 24 h 后逐滴加入新鲜配制的 NaBH₄溶液(100 mL),使 B/Fe 摩尔比为 4:1,加入 NaBH₄后溶液颜色逐渐变黑,说明 Fe(III)被还原.反应结束后离心分离,产物以 50 vol% 乙醇溶液离心/分散循环彻底漂洗,之后再用丙酮洗涤 2 次,60℃ 下真空干燥 24 h.制备过程中没有对反应溶液中的溶解氧加以去除.产物以 MtZVI-X 方式命名,表示 Fe(III)用量为 X 倍蒙脱石阳

离子交换容量时制得的负载型零价铁纳米颗粒,如 MtZVI-1 表示 Fe(III)用量为 1 倍蒙脱石阳离子交换容量时制得的产物.

出于对照目的制备了单纯铁纳米颗粒.为得到足够用的单纯铁纳米颗粒,操作同 MtZVI-6 制备过程,只是没有蒙脱石参与,产物命名为 ZVI-P.

(iii) 表征. 物相鉴定和晶胞参数求算采用 X 射线衍射分析(XRD),所用仪器为德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪.测试条件为 Cu K α 辐射($\lambda = 0.15406$ nm),电压 40 kV,电流 30 mA,以连续扫描方式对粉末状非定向样品摄谱,扫描速度 4°/min.晶粒尺寸由 Scherrer 公式 $D = k\lambda/(\beta_{hkl}\cos\theta)$ 求算,该公式反映了晶粒大小和衍射线宽化之间的定量关系,其中 D 为 (hkl) 晶面法线方向上晶粒平均尺寸, k 为形状因子,晶粒呈球状时取 0.89, λ 为 X 射线入射波长, β_{hkl} 为 (hkl) 衍射峰的半峰宽, θ 为布拉格角.

纳米颗粒微结构及粒径统计采用扫描及透射电子显微镜分析,所用仪器为荷兰 FEI-Sirion 200 场发射扫描电子显微镜(FESEM),配备有 Oxford INCA X 射线能谱分析仪(EDX),工作电压 5 kV;日本 JEOL JEM-100CXII 透射电子显微镜(TEM),配备有电子衍射仪,工作电压 100 kV;日本 JEOL JEM-2100 高分辨透射电子显微镜(HRTEM),工作电压 200 kV.扫描电子显微镜分析中是将样品分散于酒精溶液中,配成悬浮液,充分分散后滴一滴悬浮液到铜导电胶带上,待酒精蒸发后直接上机观察,这样可避免喷金操作中引入金颗粒造成的干扰;透射电子显微镜分析中样品制备采用捞膜法,即分散一定量样品于无水乙醇,超声分散后,将覆有清洁碳膜的铜网浸入分散液中,取出自然晾干后上机观察.

2 结果与讨论

2.1 单纯铁纳米颗粒

单纯铁纳米颗粒(ZVI-P)是在没有蒙脱石参与的均相溶液中制备的.如图 1(a)所示,铁纳米颗粒大体呈球状形貌,粒径约为 80 nm,颗粒之间首尾相连表现为链状形态.这种链状形态是由铁纳米颗粒之间存在静磁相互作用所致,在以往研究中也有报道^[33,34].ZVI-P 的 XRD 谱图(图 2(a))中出现明显的 α -Fe 特征衍射峰,伴有较弱的铁氧化物杂峰,表明 ZVI-P 主要物相为 α -Fe,同时含有铁氧化物.据此,可以推断单纯铁纳米颗粒具有核-壳结构,内核为

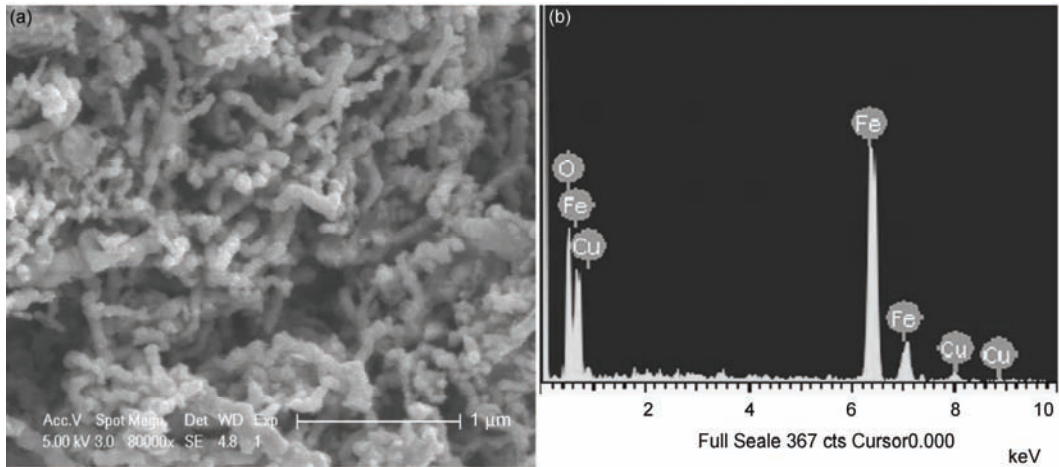


图1 ZVI-P 样品的(a)FESEM 图像及(b)相应的 EDX 谱图

α -Fe, 表面包覆有铁氧化物外壳. 表面包覆的铁氧化物可能是磁铁矿、磁赤铁矿或二者的混合物, 由于磁铁矿和磁赤铁矿同属立方晶系, 晶胞参数较为接近, 单纯依靠 XRD 分析难以确切区分二者. 采用 Mössbauer 谱学分析方法鉴定表面铁氧化物确切物相的工作正在进行中.

图 1(b)显示了 ZVI-P 的 EDX 分析结果. EDX 谱图中没有出现硼的信号, 可能是铁纳米颗粒中硼含量较少(低于仪器检出限)所导致, 也可能是因为硼在铁纳米颗粒中以分离相形式存在、没有进入铁晶胞造成干扰. 根据 ZVI-P 的 XRD 谱图(图 2(a)), 通过 TREOR 精修, 可知单纯铁纳米颗粒晶胞参数 $a=2.866 \text{ \AA}$, 和已知体心立方 α -Fe(JCPDS No. 06-0696) 的晶胞参数几乎相同, 说明铁纳米颗粒晶胞几乎未受干扰. 这说明, ZVI-P 的 EDX 谱图中没有出现硼的信号, 更有可能是由于硼以分离相形式存在、未进入铁晶胞造成干扰所致. 如前所述, 已有研究揭示了通过 NaBH_4 化学液相还原法制备铁纳米颗粒, 其晶胞会受到硼的干扰^[10]. 这一结论与本研究所得结论的不同可能源于各自所采用的制备条件不同. 我们参考 Wang 和 Zhang^[5]的工作设定 B/Fe 摩尔比为 4:1, 而 Zhang 和 Manthiram^[10]的研究中设定 B/Fe 摩尔比约为 12:1. Wang 和 Zhang^[5]以及我们的工作表明 4:1 这一比值更为合适. 较之 12:1 比值, 选择较小的 4:1 比值意味着制备过程中硼用量较少, 从而降低了硼进入铁晶胞的机会. EDX 谱图中出现的铁和氧信号源自铁纳米颗粒, 铜信号源自 FESEM 测试过程中使用的铜导电胶带(图 1(b)).

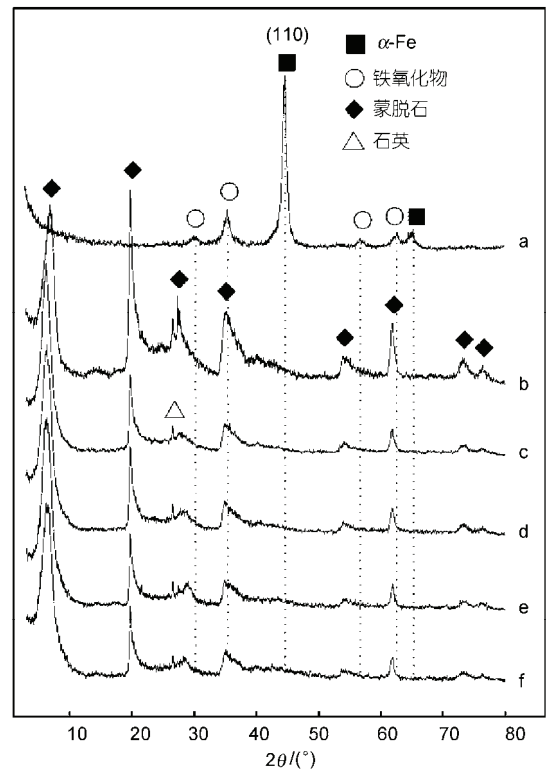


图2 样品 XRD 谱图

(a) ZVI-P; (b) Na^+ -Mt; (c) MtZVI-1; (d) MtZVI-2; (e) MtZVI-4; (f) MtZVI-6

2.2 负载在蒙脱石上的零价铁纳米颗粒

为了与 ZVI-P 对照, 我们选择 MtZVI-6 为代表性样品, 对其进行了详细研究. 图 3 与图 5(d)显示了 MtZVI-6 的 FESEM 和 TEM 综合分析结果. FESEM 及低放大倍数 TEM 图像(图 3(a)及图 5(d)左侧图)显示,

该铁纳米颗粒呈球状形貌, 在蒙脱石上分散良好. 通过对该样品 TEM 图像上至少 300 个颗粒的粒径进行统计, 该铁纳米颗粒平均粒径为 55 nm, 相对标准差 (the relative standard deviation, RSD) 为 0.2 (图 5(d) 右侧图). 相对标准差较小, 说明颗粒粒径分布范围较窄, 具有较高的单分散性. 和 Na^+ -Mt 相比 (图 2(b)), MtZVI-6 (包括 MtZVI-1, 2, 4) 的 XRD 谱图中只出现蒙脱石的衍射峰, α -Fe 的衍射峰难于分辨 (图 2(c)~(f)), 说明负载在蒙脱石上的零价铁纳米颗粒较为细小, 由于 Scherrer 效应, 其衍射峰宽化弥散消失在背景中. 根据 Scherrer 效应估算, 该铁纳米颗粒晶粒尺寸不超过 4 nm. 单纯铁纳米颗粒(110)衍射峰尖锐对称、强度较高 (图 2(a)), 根据 Scherrer 公式, 该衍射峰对应的晶粒尺寸约为 10 nm. 与单纯铁纳米颗粒相比, 负载型铁纳米颗粒分散性更好, 且其颗粒尺寸与晶粒尺寸均明显减小. 其可能机理是, 制备体系中引入蒙脱石后, 均匀分散于溶液中的蒙脱石颗粒为铁纳米颗粒提供了非均匀成核环境, 有效抑制了铁纳米颗粒

初级颗粒间的接触和继续长大, 使形成的大部分铁纳米颗粒及其晶粒细小而均匀. Aihara 等^[35]在制备金和银纳米颗粒的研究中发现累托石也具有相似的分散作用. 值得注意的是, MtZVI-6 中少数铁纳米颗粒仍存在轻微的团聚现象或因静磁相互作用呈短链状形态 (图 5(d) 左侧图), 这可能是由蒙脱石表面化学活性不均匀造成的.

MtZVI-6 的选区电子衍射 (SAED) 花样 (图 3(d)) 表现为宽化的衍射环, 说明该铁纳米颗粒为取向随机细小晶粒所构成的多晶, 进一步解析可知花样中含有 α -Fe(110), (211) 衍射环, 说明颗粒内存在 α -Fe 物相. EDX 谱图 (图 3(b)) 中同时出现铁和氧信号, 结合 SAED 分析中存在的 α -Fe 物相, 可以推断该铁纳米颗粒同单纯铁纳米颗粒类似, 也具有核-壳结构, 内核为 α -Fe, 表面包覆有铁氧化物外壳. EDX 谱图中出现的铁信号既来自于 α -Fe 核又来自于表面包覆的铁氧化物外壳, 氧信号只来自于铁氧化物外壳, 此外出现的硅和铝信号来自于蒙脱石 (图 3(b)). 值得注意的是,

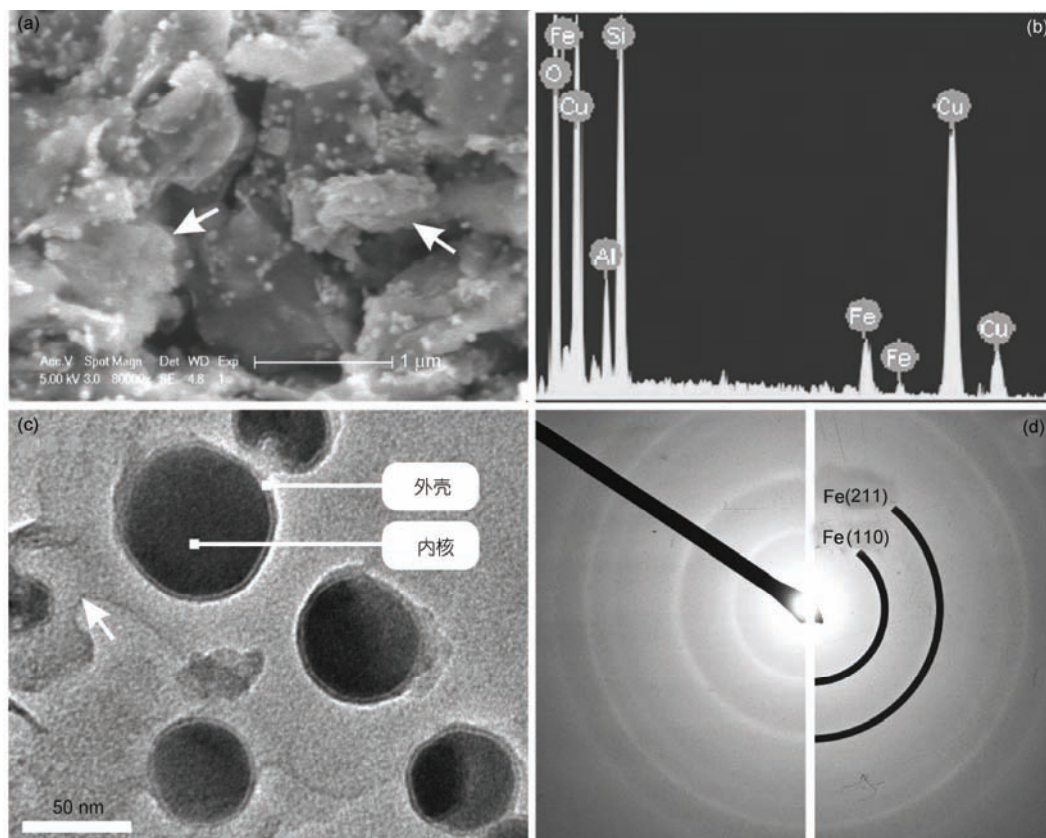


图 3 MtZVI-6 样品的 (a) FESEM 图像及 (b) 相应的 EDX 谱图, (c) 和 (d) 分别为该样品的高放大倍数 TEM 图像与 SAED 花样, 白色箭头指示蒙脱石颗粒

MtZVI-6 的 EDX 分析中没有出现硼信号, 同单纯铁纳米颗粒情况相近, 说明该铁纳米颗粒中铁晶胞也未受到硼的干扰.

Shafranovsky 和 Petrov^[14]指出, 快速氧化铁颗粒可导致磁铁矿和磁赤铁矿的形成. 我们在制备铁纳米颗粒的过程中没有对溶液中的溶解氧加以去除, 初生铁纳米颗粒会被快速氧化, 这样包覆在铁纳米颗粒表面的外壳极有可能为磁铁矿、磁赤铁矿等铁氧化物, 和对 MtZVI-6 的 EDX 分析结果一致. 高放大倍数 TEM 图像(图 3(c))明确证实了 MtZVI-6 中铁纳米颗粒具有核-壳结构, 基于不同的质厚衬度, 颗粒表面的铁氧化物外壳较为明亮, α -Fe 核较为晦暗. 特别值得注意的是, 尽管铁纳米颗粒大小不同, 其表面的铁氧化物外壳厚度却大致相同(保持在 3 nm 左右). 参考已有研究^[12,14,15], 这种现象可由 Cabrera-Mott 理论进行很好的解释. 该理论认为当金属铁氧化时形成的氧化膜会将铁和氧隔开, 随后电子通过隧道效应从铁原子转移到薄氧化膜外表面吸收的氧原子上, 在薄膜的两端表面上聚集铁阳离子和氧阴离子, 从而在氧化膜中形成了均匀电场, 如此形成的电场驱动铁阳离子穿过氧化膜以维持氧化膜的生长. 室温下, 氧化膜厚度达到 1 nm 需 0.2 fs, 达到 2 nm 需 40 s, 达到 3 nm 需 40 周^[15,36]. 本研究中 MtZVI-6 在室温下制备, 由制备到 TEM 测试, 未超过 40 周, 故其中的铁纳米颗粒外壳厚度稳定于 3 nm 左右. 进一步, 根据 Cabrera-Mott 理论铁氧化物外壳厚度增至 4 nm 需 600 年. 据此可以认为, 该具有核-壳结构的铁纳米颗粒在通常温压条件下会稳定存在, 抗氧化能力较强. 综合以上表征结果, 铁纳米颗粒在蒙脱石上负载的状态可由示意图 4 表示.

2.3 Fe(III)用量对负载型零价铁纳米颗粒尺寸的影响

图 5(a)~(d)显示了 MtZVI-1, 2, 4, 6 中铁纳米颗粒的 TEM 图像及相应的粒径分布直方图, 直方图以正态分布函数进行了拟合. 总体上, 铁纳米颗粒在蒙脱石表面分散良好, 各样品 RSD 值均较小, 表明其中的铁纳米颗粒尺寸均较均匀.

Fe(III)用量较低时, 铁纳米颗粒粒径较小, MtZVI-1, 2 中铁颗粒平均粒径分别为 30 和 34 nm(图 5(a),(b)). 随着 Fe(III)用量的增加, 所得铁颗粒粒径急剧增大, MtZVI-4, 6 中铁颗粒平均粒径分别增至 58

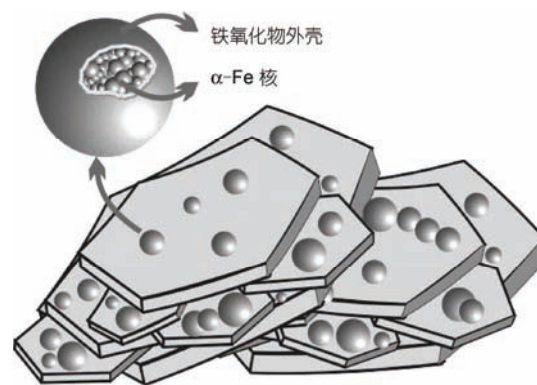


图 4 零价铁纳米颗粒负载于蒙脱石上示意图, 铁纳米颗粒本身具核-壳结构, 内核为多晶 α -Fe, 外壳为铁氧化物

和 55 nm(图 5(c),(d)). 这种现象是由蒙脱石所起分散作用造成的, 其用量的变化影响了所得铁纳米颗粒的粒径. 蒙脱石层板底面带有负电荷, 可以充当吸附位吸附前驱体 Fe(III). 这样, 会有部分 Fe(III)吸附在蒙脱石层板上, 又会有部分 Fe(III)存在于溶液中, 当加入还原剂时, 既可以在蒙脱石层板上, 又可以在溶液中发生还原反应形成晶核, 进而形成纳米颗粒. 发生在蒙脱石层板上的晶体成核长大过程受荷负电荷吸附位限制, 形成的颗粒会较为细小; 发生在溶液中的晶体成核长大过程受限制较弱, 形成的颗粒会较为粗大. 若 Fe(III)用量较多、蒙脱石用量相对不足, 会有较多 Fe(III)存在于溶液中, 形成粗大的颗粒. 为降低表面能, 这些粗大颗粒最终也很可能附着于蒙脱石层板之上, 导致所得铁纳米颗粒粒径较大. 我们的研究是在固定蒙脱石用量的情况下改变 Fe(III)用量, 随着 Fe(III)用量的增加, 蒙脱石用量相对减少、所起分散作用减弱, 导致所得铁纳米颗粒粒径变大. Aihara 等^[35]在制备负载于累托石上的 Ag 和 Au 纳米颗粒的研究中, 发现所得纳米颗粒粒径随累托石用量的减少而增大, 作了与本研究相似的解释. 值得注意的是, 我们的研究中 Fe(III)用量似乎在一定范围内才能有效影响铁颗粒粒径. 当 Fe(III)用量处于 2 倍蒙脱石阳离子交换容量以下时, 铁颗粒粒径接近(图 5(a),(b)); 当 Fe(III)用量处于 4 倍蒙脱石阳离子交换容量以上时, 铁颗粒粒径差别也不大(图 5(c),(d)); 但当 Fe(III)用量由 2 倍增至 4 倍蒙脱石阳离子交换容量时, 铁颗粒粒径急剧增大(图 5(b),(c)). 这一现象同样和蒙脱石所起的分散作用有关. 蒙脱石所起分散作用主要依赖其层板所带负电荷, 蒙脱石所带负电荷有限, 制备过程中相对一

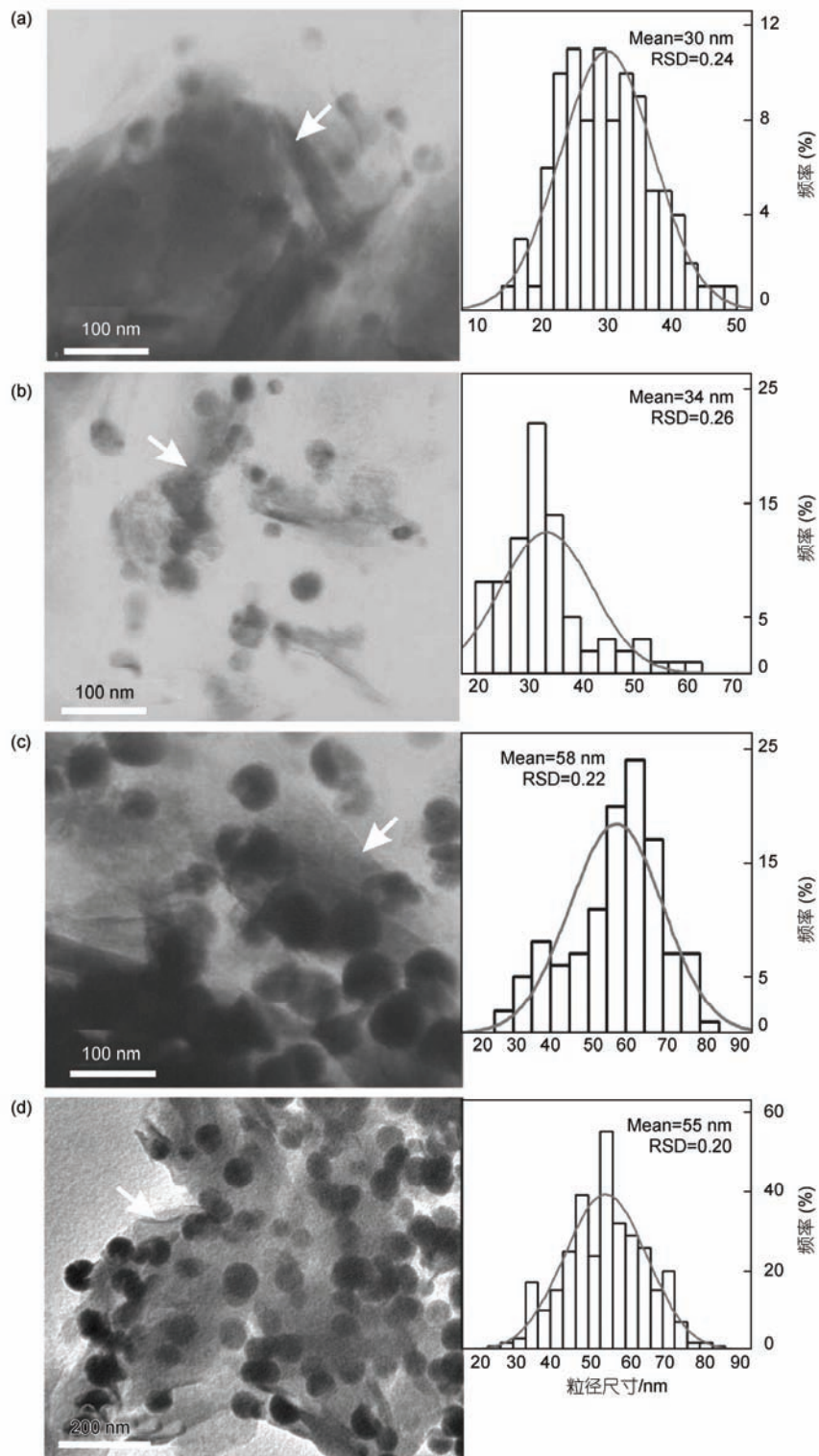


图5 样品中铁纳米颗粒 TEM 图像(左侧)及相应的粒径分布直方图(右侧),以正态分布函数对直方图进行了拟合,白色箭头指示蒙脱石颗粒

(a) MtZVI-1; (b) MtZVI-2; (c) MtZVI-4; (d) MtZVI-6

定量的 Fe(III), 其用量处于特定范围内才能有效发挥分散作用. 这样, 固定蒙脱石用量时, Fe(III)用量处于一定范围内时才能有效影响铁颗粒粒径.

蒙脱石所带负电荷的量由其阳离子交换容量表示^[30]. Fe(III)用量处于 1 倍蒙脱石阳离子交换容量以下时, 蒙脱石才应有效发挥分散作用, 所得铁颗粒粒径会较小; Fe(III)用量超出 1 倍蒙脱石阳离子交换容量时, 蒙脱石分散作用减弱, 所得铁颗粒粒径会较大. 但我们的研究中, Fe(III)用量为 1 和 2 倍蒙脱石阳离子交换容量时, 制得的铁颗粒粒径接近. 这可能是因为蒙脱石所起分散作用并不完全由其层板所带负电荷导致, 还可能来自其他原因. 这样, 当 Fe(III)用量超出 1 倍蒙脱石阳离子交换容量时, 蒙脱石依然可以发挥分散作用、限制铁颗粒粒径. Aihara 等^[35]在研究中提示, 纳米颗粒为降低表面能而附着于黏土层板之上的行为, 也可能导致黏土发挥分散作用. Király 等^[37]在制备负载于蒙脱石上的 Pt 纳米颗粒的研究中也提出了同样的观点. 我们的研究结果似乎也说明蒙脱石的分散作用不仅来自其层板所带的负电荷,

还可能来自其他方面. 蒙脱石所起分散作用的本质还有待深入研究.

3 结论

以 NaBH_4 化学液相还原 Fe(III)成功制备了负载在蒙脱石上的零价铁纳米颗粒. 蒙脱石作为载体和分散剂起到了良好的分散作用, 有效降低了铁纳米颗粒的团聚程度. 所得铁纳米颗粒粒径较为均匀, 不含硼化物杂质, 且在蒙脱石上分散良好. 铁纳米颗粒本身具核-壳结构, 内核为多晶 $\alpha\text{-Fe}$, 外壳为铁氧化物. 铁氧化物外壳厚度保持在 3 nm 左右, 有效抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 核的进一步氧化, 使铁纳米颗粒抗氧化能力较强. 稳定于蒙脱石载体上使零价铁纳米颗粒便于回收、循环利用, 有着广阔的实际应用前景.

通过控制 Fe(III)用量对所得零价铁纳米颗粒尺寸进行了有效调节. 固定蒙脱石用量时, 铁纳米颗粒粒径随 Fe(III)用量的提高而增大, 且 Fe(III)用量处于一定范围内才能有效影响铁颗粒粒径, 这种调节主要与蒙脱石所起分散作用有关.

致谢 感谢华南理工大学分析测试中心吴东晓博士在透射电子显微镜测试方面提供的帮助.

参考文献

- 1 López-López M T, Gómez-Ramírez A, Durán J D G, et al. Preparation and characterization of iron-based magnetorheological fluids stabilized by addition of organoclay particles. *Langmuir*, 2008, 24: 7076—7084
- 2 Stuckey D J, Carr C A, Martin-Rendon E, et al. Iron particles for noninvasive monitoring of bone marrow stromal cell engraftment into, and isolation of viable engrafted donor cells from, the heart. *Stem Cells*, 2006, 24: 1968—1975
- 3 Hayashi K, Ohsugi M, Kamigaki M, et al. Functional effects of carbon-coated iron metal particles for magnetic recording media. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002, 5: J9—J12
- 4 Guozia L, Stefler G, Gesztia O, et al. CO hydrogenation over cobalt and iron catalysts supported over multiwall carbon nanotubes: Effect of preparation. *J Catal*, 2006, 244: 24—32
- 5 Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2154—2156
- 6 Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E, et al. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 2564—2569
- 7 Wilkin R, McNeil M S. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere*, 2003, 53: 715—725
- 8 Sun Y P, Li X Q, Cao J, et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, 120: 47—56
- 9 Rodrigues A R, Soares J M, Machado F L A, et al. Synthesis of $\alpha\text{-Fe}$ particles using a modified metal-membrane incorporation technique. *J Magn Magn Mater*, 2007, 310: 2497—2499
- 10 Zhang L, Manthiram A. Ambient temperature synthesis of fine metal particles in montmorillonite clay and their magnetic properties. *Nanostruct Mater*, 1996, 7: 437—451
- 11 Balakrishnan S, Bonder M J, Hadjipanayis G C. Particle size effect on phase and magnetic properties of polymer-coated magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 117—122

- 12 Kuhn L T, Bojesen A, Timmermann L, et al. Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. *J Phys Condes Matter*, 2002, 14: 13551—13567
- 13 Carpenter E E, Calvin S, Stroud R M, et al. Passivated iron as core-shell nanoparticles. *Chem Mater*, 2003, 15: 3245—3246
- 14 Shafranovsky E A, Petrov Yu I. Aerosol Fe nanoparticles with the passivating oxide shell. *J Nanopart Res*, 2004, 6: 71—90
- 15 Wang C M, Baer D R, Thomas L E, et al. Void formation during early stages of passivation: initial oxidation of iron nanoparticles at room temperature. *J Appl Phys*, 2005, 98: 094308
- 16 Mahajan D, Desai A, Rafailovich M, et al. Synthesis and characterization of nanosized metals embedded in polystyrene matrix. *Composites Part B*, 2006, 37: 74—80
- 17 Pal T, Sau T K, Jana N R. Reversible formation and dissolution of silver nanoparticles in aqueous surfactant media. *Langmuir*, 1997, 13: 1481—1485
- 18 Niu Y, Crooks R M. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis. *C R Chimie*, 2003, 6: 1049—1059
- 19 Najman R, Cho J K, Coffey A F, et al. Entangled palladium nanoparticles in resin plugs. *Chem Commun*, 2007, 47: 5031—5033
- 20 Calla J T, Davis R J. Investigation of alumina-supported Au catalyst for CO oxidation by isotopic transient analysis and X-ray absorption spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2307—2314
- 21 Carrettin S, McMorn P, Johnston P, et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. *Chem Commun*, 2002, 7: 696—697
- 22 Moreno M S, Weyland M, Midgley P A, et al. Highly anisotropic distribution of iron nanoparticles within MCM-41 mesoporous silica. *Micron*, 2006, 37: 52—56
- 23 Manikandan D, Divakar D, Sivakumar T. Utilization of clay minerals for developing Pt nanoparticles and their catalytic activity in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catal Commun*, 2007, 8: 1781—1786
- 24 Papp S, Szel J, Oszko A, et al. Synthesis of polymer-stabilized nanosized rhodium particles in the interlayer space of layered silicates. *Chem Mater*, 2004, 16: 1674—1685
- 25 Király Z, Dékány I, Mastalir Á, et al. In situ generation of palladium nanoparticles in smectite clays. *J Catal*, 1996, 161: 401—408
- 26 Yuan P, Fan M D, Yang D, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, 2009, 166: 821—829
- 27 Pinnavaia T J. Intercalated clay catalysts. *Science*, 1983, 220: 365—371
- 28 Paek S M, Jang J U, Hwang S J, et al. Exfoliation-restacking route to Au nanoparticle-clay nanohybrids. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67: 1020—1023
- 29 Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 2002, 298: 2176—2179
- 30 Bergaya F, Theng B K J, Lagaly G. Handbook of clay science, Developments in clay science vol. 1. Amsterdam/London: Elsevier, 2006
- 31 Chen B, Evans J R G. Preferential intercalation in polymer-clay nanocomposites. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 14986—14990
- 32 Mackenzie R C. A micromethod for determination of CEC of clay. *J Colloid Sci*, 1951, 6: 219—222
- 33 Huang K C, Ehrman S H. Synthesis of iron nanoparticles via chemical reduction with palladium ion seeds. *Langmuir*, 2007, 23: 1419—1426
- 34 Huang K C, Chou K S. Microstructure changes to iron nanoparticles during discharge/charge cycles. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 1907—1912
- 35 Aihara N, Torigoe K, Esumi K. Preparation and characterization of gold and silver nanoparticles in layered Laponite suspensions. *Langmuir*, 1998, 14: 4945—4949
- 36 Fung K K, Qin B X, Zhang X X. Passivation of α -Fe nanoparticle by epitaxial γ -Fe₂O₃ shell. *Mater Sci Eng A*, 2000, 286: 135—138
- 37 Király Z, Veisz B, Mastalir Á, et al. Preparation of ultrafine palladium particles on cationic and anionic clays, mediated by oppositely charged surfactants: Catalytic probes in hydrogenations. *Langmuir*, 2001, 17: 5381—5387