

## ZIF-67/PVDF 杂化膜的制备及其提取钯的性能研究

贡洁, 陈文轩, 邹宇洲, 谢瑜, 刘慧楠, 童霏\*  
(江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

**摘要:** 以硝酸钴和 2-甲基咪唑合成了金属有机框架材料 ZIF-67, 用层层自组装法将聚乙烯亚胺 (PEI)、ZIF-67 和聚乙烯醇 (PAA) 浸渍负载于聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤管上, 得到 ZIF-67/PVDF 杂化膜。XRD、SEM 和 FT-IR 表征结果显示 ZIF-67 成功负载在 PVDF 管表面及内壁面, 负载效果良好。用杂化膜对钯溶液-聚电解质进行超滤, 结果表明杂化膜对钯具有较强的吸附能力, 且反复使用 3 次其截留性能无明显降低。

**关键词:** 杂化膜; 金属有机框架材料; 自组装; 钯

**中图分类号:** TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)04-0021-06

### Study on Preparation of ZIF-67/PVDF Hybrid Membrane and Its Pd Extraction Performance

GONG Jie, CHEN Wen-xuan, ZOU Yu-zhou, XIE Yu, LIU Hui-nan, TONG Fei\*

(College of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, Jiangsu, China)

**Abstract:** The metal organic framework material ZIF-67 was synthesized with cobalt nitrate and 2-methylimidazole. Polyethyleneimine (PEI), ZIF-67 and polyvinyl alcohol (PAA) were impregnated and loaded on a polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration tube by a layer-by-layer self-assembly method to obtain a ZIF-67/PVDF hybrid membrane. XRD, SEM and FT-IR characterization results showed that ZIF-67 was successfully loaded on the surface and inner wall of the PVDF tube, and the loading effect was good. The hybrid membrane was used to ultrafilter the palladium solution-polyelectrolyte. The results showed that the hybrid membrane had a strong adsorption capacity for palladium, and its retention performance had not significantly decrease after repeated use for 3 times.

**Key words:** hybrid membrane; metal organic framework material; self-assembly; palladium

贵金属钯的物理和化学性质都十分独特, 拥有稳定的使用寿命和存储价值, 被广泛应用于军工、航天、高新产业等行业<sup>[1]</sup>。其可塑性、延展性都十分优异并且质地柔软, 同时具备较好的催化、生物活性。但由于钯金属在地壳内的储量极低, 并且分布不集中, 导致开采和提炼的难度增加<sup>[2-4]</sup>。我国钯资源非常匮乏, 回收技术尚可<sup>[5-6]</sup>。钯的分离和富集方法众多<sup>[7-8]</sup>, 液-液萃取法、沉淀法、金属置换法等传统的分离富集方法因生产工艺流程繁复并且有较长的周期, 效率不高、消耗大量的试剂从而导致成本增加。近年来随着技术的发展钯分离与富集的

吸附法和液膜法也得到广泛的应用<sup>[9-11]</sup>。

吸附法作为一种分离富集方法得到了广泛地应用<sup>[12]</sup>, 其原因在于想要吸附不同的金属离子可以选择适合的吸附剂而可以有效的避免吸附其他杂质, 得到极好的分离富集效果。常选用的吸附剂有活性炭、泡沫、植物体等, 而近年来成本较低的微生物吸附法也有了长足的进步。离子交换法利用离子交换树脂和活性基团发生离子交换反应<sup>[13]</sup>, 在稀贵金属的分离富集中被广泛采用, 在工业、稀贵金属提炼、饮用水和污水处理等领域广泛使用<sup>[14]</sup>。

本研究以络合-超滤集成技术作为新的提取手

收稿日期: 2020-04-21

基金项目: 江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA43007); 江苏省凹土资源利用重点实验室开放课题(HPK201804)

第一作者: 贡洁, 女, 博士, 讲师, 研究方向: 资源再生利用。E-mail: HuDieMeng924@163.com

\*通讯作者: 童霏, 男, 博士, 讲师, 研究方向: 贵金属资源再生。E-mail: tongfei@jsut.edu.cn

段,一方面通过聚电解质与钯离子的络合从而截留出钯,另一方面在超滤膜上进行与沸石咪唑酯骨架结构材料的杂化,探究杂化膜对钯提取性能以及影响膜性能的因素。以合成的金属有机框架材料 ZIF-67 为原料,利用层层自组装法与聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜进行杂化,考察杂化膜的性能并对其进行表征。选取两种不同的聚电解质(聚乙烯亚胺(PEI)和聚丙烯酸钠(PAAS))作为与  $\text{Pd}^{2+}$  结合的络合剂,考察不同聚合物对于提取过程产生的影响。探究不同条件制备的杂化膜对钯的截留率及主要影响因素,对杂化膜的耐用性进行评估。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

实验材料:六水合硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR, 国药集团化学试剂有限公司), 2-甲基咪唑( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , AR, 上海麦克林化学试剂有限公司), 甲醇(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯醇(简称 PVA, AR, 上海麦克林化学试剂有限公司), 聚乙烯亚胺(简称 PEI, AR, 上海麦克林化学试剂有限公司), 聚丙烯酸(简称 PAA, AR, 上海麦克林化学试剂有限公司), 聚丙烯酸钠(简称 PAAS, AR, 江苏永丰精细化学品有限公司), PVDF 超滤管, 钯标准溶液( $\rho_{\text{Pd}}=1000 \text{ mg/L}$ , 2 mol/L 盐酸介质, 国家有色金属及电子材料分子测试中心)。

仪器:电子天平(FA2104, 上海舜宇恒平仪器有限公司), 数显恒温水浴锅(HH-6, 常州国华电器有限公司), 高速离心机(HC-3514, 中科中佳科学仪器有限公司)。

### 1.2 层层自组装法制备 ZIF-67/PVDF 杂化膜

1) 预处理。将 PVDF 超滤管在去离子水中浸泡 12 h, 保持超声处理。将预处理过的 PVDF 管先浸渍于 5 g/L 的 PVA 溶液中, 使 PVA 负载在 PVDF 管表面。

2) ZIF-67 制备。称取一定量的硝酸钴和 2-甲基咪唑, 使  $\text{Co}^{2+}$  与 2-甲基咪唑的摩尔比为 1:4, 分别用蒸馏水溶解后混合, 形成紫色混合液, 静置 24 h, 用高速离心机离心分离, 下层沉淀物用蒸馏水洗涤 3 次后干燥, 得到 ZIF-67 粉末。将制备好的 ZIF-67 粉末溶于无水甲醇中, 得到含 ZIF-67 的甲醇溶液。

3) 依次将 PVDF 管在 1 g/L 的 PEI 溶液、ZIF-67 溶液、1 g/L 的 PAA 溶液中浸渍不同时间, 在最终超滤管表面形成 ZIF-67 杂化膜。制备方案列于表 1。

表 1 ZIF-67/PVDF 杂化膜制备方案

Tab.1 Preparation method of ZIF-67/PVDF hybrid membrane

样品编号	PVA 预浸	PEI 浸渍	ZIF-67 浸渍	PAA 浸渍
6h A	6 h	1 h	2 h	2 h
6h B	6 h	2 h	4 h	4 h
6h C	6 h	4 h	8 h	8 h
18h A	18 h	1 h	2 h	2 h
18h B	18 h	2 h	4 h	4 h
18h C	18 h	4 h	8 h	8 h

### 1.3 ZIF-67/PVDF 杂化膜超滤提取钯

1) 钯待提取液的制备。将聚电解质(PAAS 或 PEI)与钯离子的质量比分别调整为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0, 混匀后静置 30 min, 得到不同络合比的钯待提取液。配制不同浓度的钯-聚电解质溶液, 用于吸附率和杂化膜重复使用实验。

2) 络合-超滤提取钯。用 1.2 制备的不同 ZIF-67/PVDF 杂化膜, 对不同聚电解质与钯质量比的络合溶液进行超滤, 测定滤液中的钯浓度, 计算对比不同杂化膜对钯的提取效果。

### 1.4 测定与表征

采用紫外-可见分光光度计(南京菲勒仪器有限公司 D-7)对制备的杂化膜样品进行 UV-Vis 表征; 用 X 射线粉末衍射仪(荷兰帕纳克有限公司 X'Pert Powder)测定样品的 XRD 图谱; 用傅立叶变换红外光谱(赛默飞世尔科技有限公司 IR200)进行 IR 光谱测定; 用扫描电子显微镜(日本日立有限公司 S3400N)获得样品的 SEM 图像以观察其微观形貌。

用电感耦合等离子体发射光谱仪(珀金埃尔默有限公司 2100DV 型 ICP-AES)测定溶液中的钯浓度, 用于计算提取效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZIF-67/PVDF 杂化膜的表征

#### 2.1.1 XRD 表征

刮取不同方式浸渍得到的 6 种 ZIF-67/PVDF 杂化膜表面负载物, XRD 所得图谱如图 1 所示。由图 1 可见其特征峰位置与 ZIF-67 的标准谱图<sup>[15]</sup>一致, 因此负载物质为较高结晶度的纯相 ZIF-67。且在不同浸渍时间下, XRD 谱图无明显差别, 衍射峰的峰面积随着时间的延长同样没有任何变化。

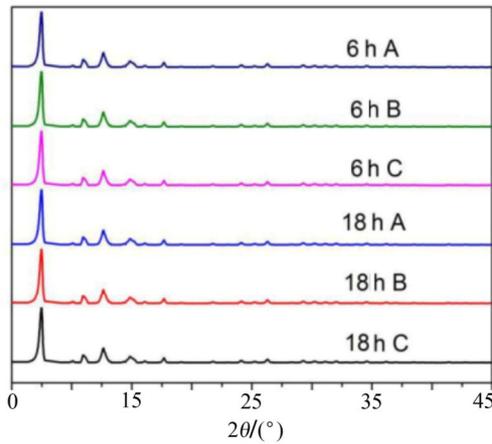


图 1 不同方式浸渍得到的 6 种 ZIF-67/PVDF 杂化膜负载物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of six ZIF-67/PVDF hybrid membrane supports obtained by impregnation in different ways

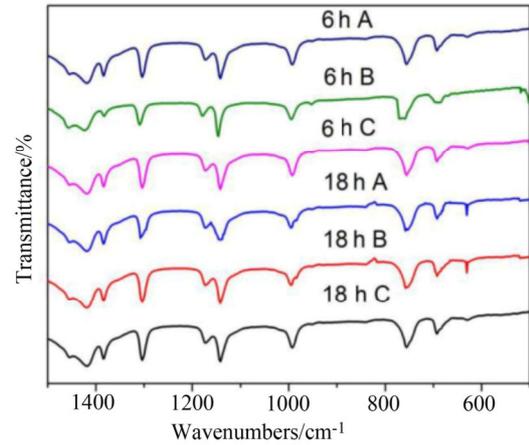


图 2 不同方式浸渍得到的 6 种 ZIF-67/PVDF 杂化膜负载物的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR patterns of six ZIF-67/PVDF hybrid membrane supports obtained by impregnation in different ways

2.1.2 FT-IR 表征

图 2 为样品 6 h-A、B、C 和 18 h-A、B、C 的 FT-IR 图,其特征峰与文献报道<sup>[16]</sup>的 ZIF-67 衍射峰基本一致,在 500 cm<sup>-1</sup> 至 1500 cm<sup>-1</sup> 的峰是咪唑环的平面弯曲振动和伸缩振动引起的,且在不同浸渍时间下,其红外谱图无明显变化,结合前面的 XRD 谱图可以进一步说明负载物为 ZIF-67,且负载成功。

2.1.3 SEM 表征

图 3 为样品 6h-A、B、C 的 SEM 图;图 4 为样品 18 h-A、B、C 的 SEM 图。

由图 3 中 6h-A 可以看出,基底表面光滑,ZIF-67 零散的分布在膜的表面。从图 6h-B、6h-C 中可以看出随着浸渍在 PEI 溶液、ZIF-67 溶液、PAA 溶液的时间延长,ZIF-67 的负载效果并没有特别大的改观,

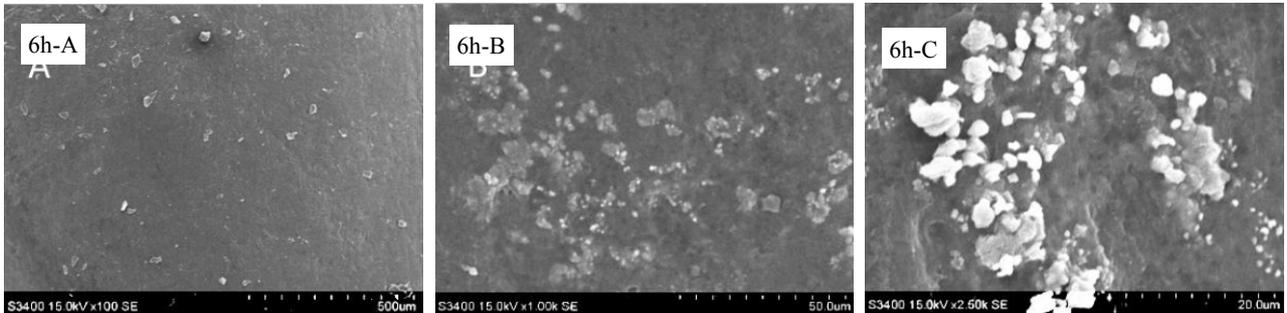


图 3 预浸 6 h 的杂化膜样品的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of hybrid film sample pre-soaked for 6 h

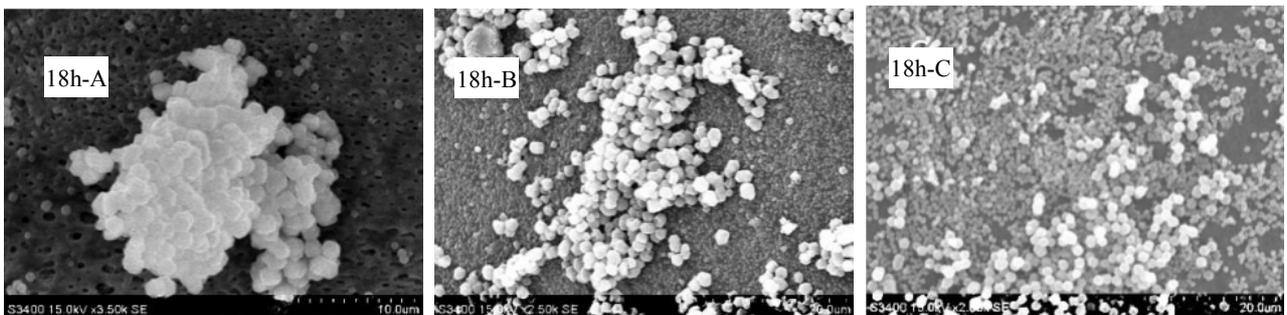


图 4 预浸 18 h 的杂化膜样品的 SEM 图像

Fig.4 SEM image of hybrid film sample pre-soaked for 18 h

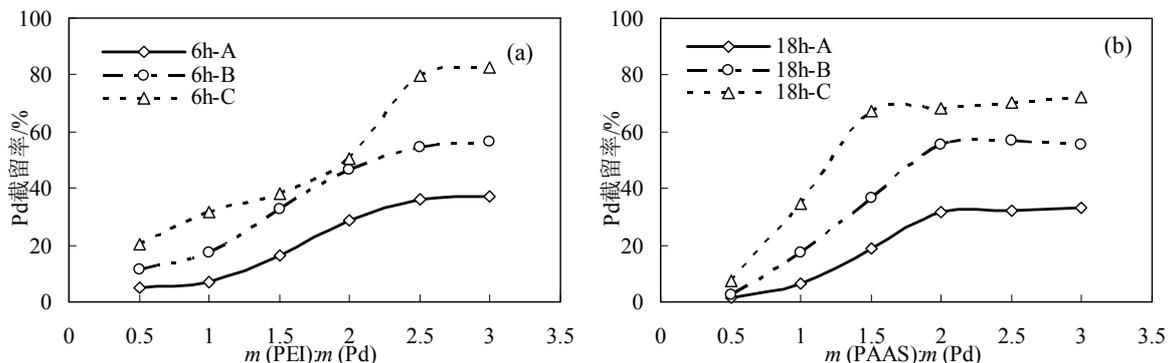
最初浸渍时间为 PEI 1 h、ZIF-67 2 h、PAA 2 h, 膜表面负载物几乎没有, 当浸渍时间开始成倍增加, 膜表面负载物数量增加并不显著且分布不均匀, 大小不一, 可能由于其在 PVA 中浸渍时间不长, 导致基底与负载物之间结合力不够所致。

从图 4 中可以看出随着浸渍在 PEI 溶液、ZIF-67 溶液、PAA 溶液的时间延长且在 PVA 的浸渍时间增加至 18h, ZIF-67 的负载效果得到了明显提升, 与图 3 相比, 即使是最初浸渍时间为 PEI 1 h、ZIF-67 2 h、PAA 2 h, 膜表面负载物数量大大提高, 但相

对较为集中, 覆盖不均匀。当浸渍时间开始成倍增加, 依次浸渍在 PEI 2 h、ZIF-67 4 h、PAA 4 h, 膜表面负载物数量已经较多, 但大小不均。由图 18h-C 可以看出当浸渍时间变化为 PVA 18 h、PEI 4 h、ZIF-67 8 h、PAA 8 h, ZIF-67 的负载达到了一个较为理想的水平, 能够完全覆盖且大小相对均一分散。

## 2.2 杂化膜对钯的截留性能的影响因素

调整加入聚电解质的量, 改变聚电解质与钯的络合比, 得到不同的钯待提取液, 用不同杂化膜进行超滤, 考察影响截留率的因素, 结果如图 5 所示。



(a). 预浸 6 h 的杂化膜(Membrane pre-immersed 6 h); (b). 预浸 18 h 的杂化膜(Membrane pre-immersed 18 h)

图 5 不同条件对杂化膜截留钯的影响( $\rho(\text{Pd})=30 \text{ mg/L}$ )

Fig.5 Influence of different conditions on the retention of palladium by hybrid membrane ( $\rho(\text{Pd})=30 \text{ mg/L}$ )

1) 络合比对截留率的影响。从图 5 可以看出, 当络合比较小时, 杂化膜对钯的截留效果并不理想, 但随着络合比的增加, 截留率也逐渐增大。当络合比 2.0 以后且聚电解质质量增大, 含钯溶液中越来越多的钯与聚电解质络合, 超滤完成后, 截留液中钯含量会逐渐变多, 截留率呈现上升趋势, 最高可达 0.83。

2) 浸渍时间对截留率的影响。当浸渍在 PVA 时间为 6 h, 且浸渍 PEI 溶液、ZIF-67 溶液以及 PAA 溶液时间较短时, 基底与负载物结合力不足, 使用杂化膜进行络合-超滤提取, 截留率并没有很高, 但随着浸渍 PEI 溶液、ZIF-67 溶液、PAA 溶液时间逐渐增加, 在相同的络合比情况下, 提取效果呈上升趋势, 但上升幅度较小, 说明由于基底与负载物结合力不足, 对钯的提取截留会有影响。随着在 PEI、ZIF-67、PAA 溶液中浸渍的时间逐渐增加, 杂化膜的提取率也随之增加。

3) 聚电解质对截留率的影响。从图 5(b)可以看出, 以 PAAS 为聚电解质, 经过预处理的 PVDF 且浸渍在 PVA 时间为 18 h 时, 由于基底与负载物结

合力增强, 能够有效提高含钯废液中钯的提取。当依次浸渍 PEI 溶液、ZIF-67 溶液、PAA 溶液时间逐渐增加, 相同聚电解质与含钯溶液的络合比情况下, 提取效果明显上升。从图中还可以看出当聚电解质质量增大, 络合越来越充分, 超滤过后截留液中钯含量显著增加。

## 2.3 杂化膜的重复使用性能

将 2.2 中使用后的杂化膜用去离子水冲洗 3 次, 并对聚电解质与钯的络合比为 3 的钯溶液进行超滤截留, 重复实验 3 次, 考察杂化膜的重复利用性能。从表 2 结果可以看出在进行提取过程中, 同种管子测定多次情况下其提取率浮动变化不大, 不超过十个百分点, 最大变化幅度为 83.93%~91.87%。

不同浸渍时间的 ZIF-67/PVDF 杂化超滤管重复使用时的而提取效率还取决于络合比的大小及浸渍时间, 时间较长且络合比较大时, 提取性能优异。当浸渍时间延长后, 同种管子, 重复使用后提取率仍然稳定, 不会出现上下波动, 当超滤膜使用次数增加, 通过络合比为 3 的液体时, 其提取率没有发生明显的降低, 因此可以进行适当次数的反复使用。

表2 杂化膜多次络合-超滤对钯的提取率( $\rho(\text{Pd})=30 \text{ mg/L}$ )

Tab.2 The extraction rate of palladium by multiple complexation-ultrafiltration with hybrid membrane

编号	待提取液 络合比	Pd 提取率/%		
		Round 1	Round 2	Round 3
6h-A	$m(\text{PEI}):$ $m(\text{Pd})=3$	35.40	33.13	37.87
6h-B		57.86	54.47	59.40
6h-C		83.93	91.87	87.73
18h-A	$m(\text{PAAS}):$ $m(\text{Pd})=3$	58.73	59.00	54.60
18h-B		77.67	73.40	79.67
18h-C		93.47	91.40	89.27

## 2.4 杂化膜对钯的吸附能力

钯浓度分别为 20、50 和 100 mg/L 的钯溶液 100 mL, 加入 ZIF-67/PVDF 杂化膜(18h-C), 测定不同时间(5、30、60、120、180 和 240 min), 计算杂化膜对钯的吸附量。吸附量  $q_t$  由下式计算:

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t)V/m \quad (1)$$

式中,  $q_t$  为在  $t$  时间时的吸附量, mg/g;  $\rho_0$  为钯离子的初始浓度, mg/L;  $\rho_t$  为钯离子在  $t$  时刻的浓度, mg/L;  $m$  为杂化膜的质量, kg;  $V$  为溶液体积, L。得到的吸附能力-时间曲线如图 6 所示。

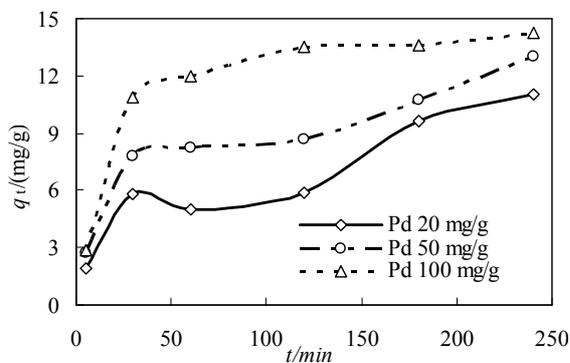


图6 ZIF-67/PVDF 络合-超滤提取钯含量

Fig.6 ZIF-67/PVDF complexation-ultrafiltration extraction of palladium content

由图 6 可知, 钯离子的初始浓度分别为 20、50 和 100 mg/L 时, 其最大吸附量分别为 11、13 和 14.3 mg/g。随着吸附时间延长, 吸附量有时会降低, 当初始浓度为 20 mg/L 时, 其吸附量从 5.8 mg/g 降低到 5.0 mg/g, 可能是由于其负载物与基底结合不牢, 负载物在吸附过程中脱离, 与溶液混合导致吸附量减少, 同时也可以看出其吸附增长波动较大。因此, 基底与负载物的有效结合对吸附性能有很大影响。

随着钯溶液初始浓度越大, 杂化膜的吸附量明显提高, 这种情况在低浓度时不明显, 但当浓度增大后, 性能优劣被显著放大。

## 3 结论

1) 用硝酸钴和 2-甲基咪唑合成金属有机框架材料 ZIF-67, 将 PVDF 超滤膜经 PEI、ZIF-67 和 PAA 浸渍, 层层自组装制备得到 ZIF-67/PVDF 杂化膜。

2) SEM、XRD 和 FT-IR 对杂化膜的表征结果显示, 浸渍时间越长, 负载效果越好。在 PVA 溶液中预浸渍 18 h 后再浸渍 PEI 4 h、ZIF-67 8 h、PAA 8 h 时, PVDF 基底与负载物的结合最好, 负载量大。

3) 用 ZIF-67/PVDF 杂化膜对钯溶液中钯的超滤提取, 当聚电解质和钯的络合比为 3 时, 18h-C 的样品提取率达到最大为 93.47%。当废液中钯含量较高时, 不论 PEI-Pd 络合体系下还是 PAAS-Pd 络合体系, 其初始浓度越大, 吸附量明显提高, 这种情况在低浓度时不明显, 但当浓度增大后, 性能优劣被显著放大。通过对杂化膜重复使用, 发现其提取率没有发生明显的降低, 因此可以进行适当次数的反复使用。

## 参考文献:

- [1] MCCUE A J, ANDERSON J A. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts[J]. Frontiers of Chemical Science & Engineering, 2015, 9(2): 142-153.
- [2] 李耀星. 从富铋的铂钯物料中提炼铂、钯的工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(12): 14-17.  
LI Y X. Technology study on refined platinum-palladium from platinum and palladium materials contained rich bismuth[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2011, 29(12): 14-17.
- [3] 邱显扬. 世界铂钯金属资源的开发现状及展望[C]//中国工程院化工、冶金与材料工程学部学术会议, 2012.  
QIU X Y. Current situation and prospects on the exploitation of the global platinum metals resources [C]//Academic Conference of Chinese Academy of Engineering, Department of Chemical Engineering, Metallurgy and Materials Engineering, 2012.
- [4] 张卜升, 吴永谦, 陈昆昆, 等. 从钯废料中回收钯的实验研究[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 157-162.  
ZHANG B S, WU Y Q, CHEN K K, et al. Research on

- recovery of palladium from palladium scrap[J]. *Precious Metals*, 2017, 38(S1): 157-162.
- [5] 张光弟, 毛景文, 熊群尧. 中国铂族金属资源现状与前景[J]. *地球学报*, 2001, 22(2): 107-110.  
ZHANG G D, MAO J W, XIONG Q Y. The present situation and prospects of platinum metals resources in China[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2001, 22(2): 107-110.
- [6] 陈喜峰, 彭润民. 中国铂族金属资源形势分析及可持续发展对策探讨[J]. *矿产综合利用*, 2007(2): 27-30.  
CHEN X F, PENG R M. Analysis of platinum metals resources conditions and strategy for sustainable development of platinum metals industry in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2007(2): 27-30.
- [7] XUE Q H. Preparation of Pd(II)-imprinted polymer and study on its property of separation and enrichment of palladium(II)[J]. *Physical Testing & Chemical Analysis*, 2009, 45(7): 783-786.
- [8] HUANG F, HUANG Z J. Separation and enrichment of palladium(II) by solid phase extraction with dibenzyl sulfoxide[J]. *Physical Testing & Chemical Analysis*, 2010, 46(7): 810-812.
- [9] 刘松山, 程经国. 正渗透膜分离技术的研究与应用[J]. *科技资讯*, 2016, 14(11): 48-49.  
LIU S S, CHENG J G. Research and application of forward osmosis membrane separation technology[J]. *Science & Technology Information*, 2016, 14(11): 48-49.
- [10] 雷小佳. 现代膜分离技术的研究进展[J]. *广州化工*, 2012, 40(8): 51-52.  
LEI X J. Modern research progress of membrane separation technology[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(8): 51-52.
- [11] 王楠, 蒙义舒. 膜分离技术的应用现状及研究进展[J]. *现代矿业*, 2016(11): 239-240.  
WANG L, MENG Y S. Application status and research progress of membrane separation technology[J]. *Modern Mining*, 2016(11): 239-240.
- [12] STAFIEJ A, PYRZYNSKA K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes[J]. *Separation & Purification Technology*, 2007, 58(1): 49-52.
- [13] 周小华. 8-羟基喹啉螯合树脂吸附钼(II)的性能研究[J]. *贵金属*, 2019, 40(1): 25-29.  
ZHOU X H. Study on 8-hydroxyquinoline chelate resin's adsorption property for Pd(II)[J]. *Precious Metals*, 2019, 40(1): 25-29.
- [14] TANAKA S H, HARADA A, NISHIHAMA S, et al. Selective recovery of platinum group metals from spent automobile catalyst by integrated ion exchange methods[J]. *Separation Science & Technology*, 2012, 47(9): 1369-1373.
- [15] 韩文华, 刘诗新, 单振楠, 等. 多级孔 ZIF-67 的合成及对染料分子甲基橙的吸附性能研究[J]. *化工时刊*, 2017(10): 14-17.  
HAN W H, LIU S X, SHAN Z N, et al. Synthesis, adsorption of methyl orange of hierarchical ZIF-67[J]. *Chemical Industry Times*, 2017(10): 14-17.
- [16] KWON H T, JEONG H K, LEE A S, et al. Heteroepitaxially grown zeolitic imidazolate framework membranes with unprecedented propylene/propane separation performances[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(38): 12304-12311.

\*\*\*\*\*

【上接第 20 页】

- [15] RYCENGA M, COBLEY C M, ZENG J, et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3669-3712.
- [16] 陈勇, 官建国, 谭晓明, 等. 多元醇法制备银纳米棒的放大试验影响因素研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(4): 32-38.  
CHEN Y, GUAN J G, TAN X M, et al. Study on factors influencing scale-up experiment of silver nanorods prepared by polyol method[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(4): 32-38.
- [17] NAHAR M, ZAKARIA Z, HASHIM U, et al. 2015. Green synthesis of silver nanoparticles using momordica charantia fruit extracts[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1109: 35-39.
- [18] 崔竣杰, 李波, 程蛟文, 等. 苦瓜苦味物质及其生物合成研究进展[J]. *园艺学报*, 2015, 42(9): 1707-1718.  
CUI J J, LI B, CHENG J W, et al. Progress on bitter principles and its biosynthesis in bitter melon[J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2015, 42(9): 1707-1718.