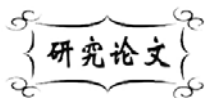


中图分类号: TQ123.4  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 01-0099-06  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.01.002



## 低共熔溶剂制备纳米氧化锌

段云彪<sup>1</sup>, 严光永<sup>1</sup>, 徐存英<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093

<sup>2</sup>昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093

<sup>3</sup>云南省复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093

**摘要:** 粒径在 1 nm ~ 100 nm 之间的纳米氧化锌是一种功能性新型无机材料, 其在陶瓷行业、橡胶轮胎、化妆品、油漆、纺织、光催化剂等领域方面得到了很好的应用。低共熔溶剂通常是由季铵盐和氢键给体 (如羧酸和酰胺等化合物) 以一定比例组合而成的低共熔混合物。作为一种新型的绿色溶剂, 低共熔溶剂具有成本低、蒸汽压低、溶解性好、对环境无污染、没有毒性等特有的物理化学性能, 可用作制备纳米氧化锌的反应物和溶剂, 有望克服传统方法存在的一些问题, 提高产品质量。本文以氯化锌为原料、氯化胆碱 (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>ClNO)-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2(H<sub>2</sub>O) 型低共熔溶剂为溶解剂, 在不添加任何其他添加剂的情况下, 采用水热合成法在不同合成时间、不同低共熔溶剂用量条件下制备了纳米氧化锌。

**关键词:** 纳米氧化锌; 水热合成法; 低共熔溶剂

## Preparation of Nanosized Zinc Oxide with Deep Eutectic Solvent

DUAN Yun-Biao<sup>1</sup>, YAN Guang-Yong<sup>1</sup>, XU Cun-Ying<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

<sup>2</sup>Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Cleaning Utilization in Yunnan Province, Kunming 650093, China

**Abstract:** Nano zinc oxide particles with sizes between 1 nm ~ 100 nm is a new kind of inorganic functional material and have widely applications in the ceramic industry, rubber tire, cosmetics, paint, textile, light catalysts, etc. Deep eutectic solvent is usually a mixture composed of quaternary ammonium salt and hydrogen bond donor (such as carboxylic acid and amide compounds) with a proportion and is a new type of green solvent. The main advantages of deep eutectic solvent

收稿日期: 2019-07-13

收到修改稿日期: 2020-01-12

通讯作者: 段云彪 (1963 -), 男, 云南昆明人, 高级实验师。E-mail: 1037550651@qq.com。

include low cost, low steam, solubility, not harming the environment, no toxicity, etc. Using deep eutectic solvent as the reactant and solvent for the preparation of nanometer zinc oxide is expected to overcome some problems of the traditional method, thereby improving the quality of the products quality. In the present study, nano zinc oxide particles were prepared with a hydrothermal synthesis method, using zinc chloride as raw materials, eutectic solvent composed of ( $C_5H_{14}ClNO$ ) and  $C_2H_2O_4 \cdot 2(H_2O)$  as dissolving agent. No other additives were used. The effect of synthesis times and eutectic solvent amount were examined.

**Keywords:** Nano zinc oxide; Hydrothermal synthesis; Deep eutectic solvent

氧化锌 (ZnO) 作为一种新型无机材料, 长期以来在橡胶、染料、油墨、涂料、玻璃、陶瓷、光电子等领域都有着广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。纳米 ZnO 是指粒径介于 1 nm ~ 100 nm、具有特异理化性能的一种新型多功能金属氧化物半导体材料。由于其颗粒尺寸的细微化, 与作为无机化工材料使用的传统 ZnO 相比, 比表面积急剧增大, 表面分子排布、电子结构以及晶体结构都发生了明显变化, 具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等, 在磁、光、电、催化等方面具有传统 ZnO 所无法比拟的特殊性能和用途, 因而近年来得到了广泛的关注<sup>[3-10]</sup>。

传统氧化锌制备方法按照制备原理分为直接法、间接法和湿化学法等三类。传统的氧化锌制备方法能源消耗比较大, 资源利用率不高, 造成原料的浪费, 成本偏高<sup>[11]</sup>。

近年来, 随着环保法规的日益严格和绿色化学的蓬勃发展, 绿色溶剂的开发与应用成为了众多领域的研究热点。2004 年, Abbott 等人<sup>[12]</sup>首次发现了一种由季铵盐和酰胺化合物形成的物理化学性质优良的溶剂——低共熔溶剂 (Deep Eutectic Solvents)。这种溶剂它具有低挥发性、低熔点、热稳定性、良好的溶解性、可设计性等离子液体的特性, 还具有合成简单、可生物降解的良好特性, 是一种新型的绿色溶剂<sup>[13]</sup>。近年来, 随着研究的逐渐深入, 各种新型低共熔溶剂不断涌现<sup>[14-18]</sup>。

本文采用氯化锌为原料、低共熔溶剂作为反应的溶剂, 在不添加其他试剂的前提下制备了纳米氧化锌, 并对 ZnO 形貌和结构的影响进行了研究。研究表明, 这一制备工艺简单可控, 不含腐蚀性有毒性气体, 实验过程安全可靠, 而且在反应过程中不添加其他有机溶剂, 不会排放出有毒物质。

## 1 实 验

### 1.1 低共熔溶剂制备

本研究使用的试剂包括: 氯化锌 (分析纯)、氯化胆碱 ( $C_5H_{14}ClNO$ , 分析纯)、二水合草酸 [ $C_2H_2O_4 \cdot 2(H_2O)$ , 分析纯]。

将  $C_2H_2O_4 \cdot 2(H_2O)$  和  $C_5H_{14}ClNO$  于 500 mL 锥形瓶中配制成低共熔溶剂, 按照  $C_2H_2O_4 \cdot 2(H_2O)$  与  $C_5H_{14}ClNO$  质量比为 1:1 准确称取 126.07 g  $C_2H_2O_4 \cdot 2(H_2O)$  和 139.63g  $C_5H_{14}ClNO$  放入 500 mL 锥形瓶, 用玻璃棒搅拌使其混合均匀, 将锥形瓶放入真空干燥箱; 调节干燥箱温度为 70°C 至溶剂完全溶解。

### 1.2 纳米 ZnO 制备

用 50 mL 量筒分别量取 5 mL、10 mL、20 mL、30 mL、40 mL 低共熔溶剂, 准确称量 0.6815 g 氯化锌置于其中, 并加入磁石; 然后将其放在油浴电磁搅拌器中 (转速为 500 r/s), 分别在不同温度 (70°C ~ 180°C) 下加热 30 min 左右使氯化锌完全溶解。加入去离子水使混合溶液的总体积为 100 mL。将混合溶液放在磁力搅拌器上搅拌, 转速为 500 r/s, 时间 10 min, 确保低共熔溶剂和去离子水混合

均匀。慢慢搅拌 8 h 后, 均匀透明的溶液中明显看到细小的颗粒物。然后, 将沉淀物分别用去离子水和无水乙醇洗涤, 在 80°C 干燥, 于 500°C 下煅烧 4 h, 即可得到纳米 ZnO 样品。

### 1.3 测试与表征

采用日本理学公司的 D/max-2038 型 X-射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相和结构, 激发源为 CuK $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.154065$  nm); 采用荷兰飞利浦公司的 XL 30 ESEM TMP 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品的微观形貌。

根据 XRD 数据, 采用按照 Debye-Scherrer 公式计算纳米 ZnO 的粒径  $D$ :

$$D = \frac{K\lambda}{B} \cos \theta \quad (1)$$

式中,  $K$  为 Scherrer 常数, 其值为 0.89;  $\lambda$  为 X 射线波长;  $\theta$  为布拉格衍射角;  $B$  为衍射峰的半高宽度。

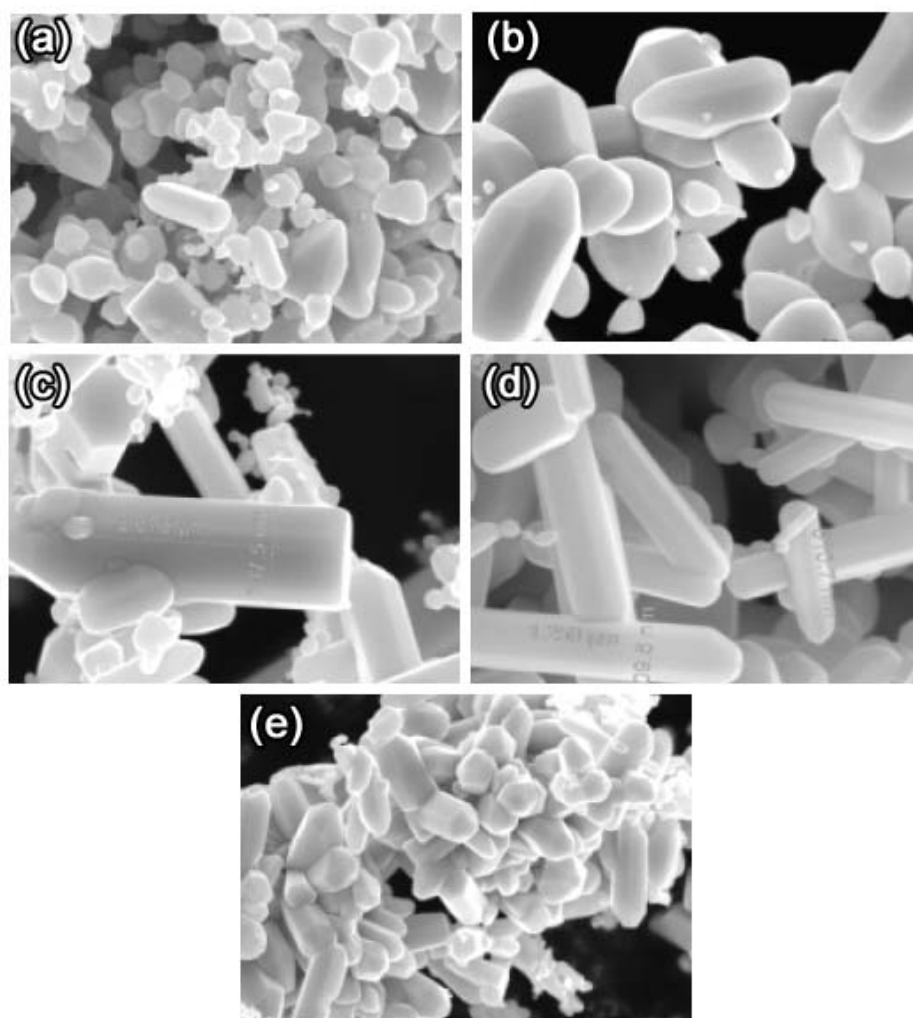


图 1 反应温度为 120°C 时, 不同低共熔溶剂用量条件下得到的氧化锌形貌 SEM 照片:

(a) 低共熔溶剂用量 5 mL; (b) 低共熔溶剂用量 10 mL; (c) 低共熔溶剂用量 20 mL;  
(d) 低共熔溶剂用量 30 mL; (e) 低共熔溶剂用量 40 mL

Figure 1 SEM micrographs of nano ZnO prepared at 120°C with different amounts of deep eutectic solvent:  
(a) 5 mL; (b) 10 mL; (c) 20 mL; (d) 30 mL; (e) 40 mL

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 ZnO 形貌和结构分析

图 1 为不同低共熔溶剂用量条件下、在 120°C 下反应制备的纳米 ZnO 形貌 SEM 照片。由图 1 (a) 可以看到, 当低共熔溶剂用量为 5 mL 时, 所制备的 ZnO 显微结构表现为许多尺寸大小不均的柱状和近球形颗粒的不规则排布。当低共熔溶剂用量增加到 10 mL 时, 样品中颗粒逐渐长大, 虽然还有一些小颗粒存在, 但总体上颗粒尺寸差异不大, 且颗粒形状有了一定的变化 [图 1 (b)]。当低共熔溶剂用量进一步增加至 20 mL 时, 样品中颗粒形状已经成型, 颗粒前端部分接近六边棱台形状, 而尾部则渐渐由尖形慢慢向规则六边形转化, 在晶体表面显现出来的边棱越发明显 [图 1 (c)]。当低共熔溶剂用量为 30 mL 时, 样品中颗粒形状看起来比较单一, 大多数颗粒都已经长成细长的柱状结构 [图 1 (d)]。当低共熔溶剂用量达到 40 mL 时, ZnO 颗粒进一步长大, 颗粒外观基本都表现为短粗的多边型棱柱。相对而言, 在反应温度为 120°C 时, 低共熔溶剂用量为 10 mL 条件下得到的 ZnO 晶体结构比较好, 尺寸比较均匀。

图 2 为低共熔溶剂用量为 10 mL 条件下, 不同反应温度制备得到纳米 ZnO 显微形貌 SEM 照片。由图 2 (a) 可以看到, 当反应温度为 70°C 时, 所制备的样品中颗粒大小差异较大, 且形状各异的特点, 有圆形的颗粒也有细小的棒状颗粒, 更有比较大的柱状颗粒, 可见在该温度条件下, 晶体没有特定的生长方向, 导致得到的颗粒尺寸差异较大。当反应温度提高到 120°C 时, 如图 2 (b) 所示, 所制备的样品表面光滑, 颗粒形状比较规则, 柱状颗粒的长度在 1  $\mu\text{m}$  ~ 2  $\mu\text{m}$  之间, 直径在 500 nm 左右, 这一温度下得到的样品颗粒尺寸差异较小。反应温度进一步提高到 150°C, 如图 2 (c) 所示,

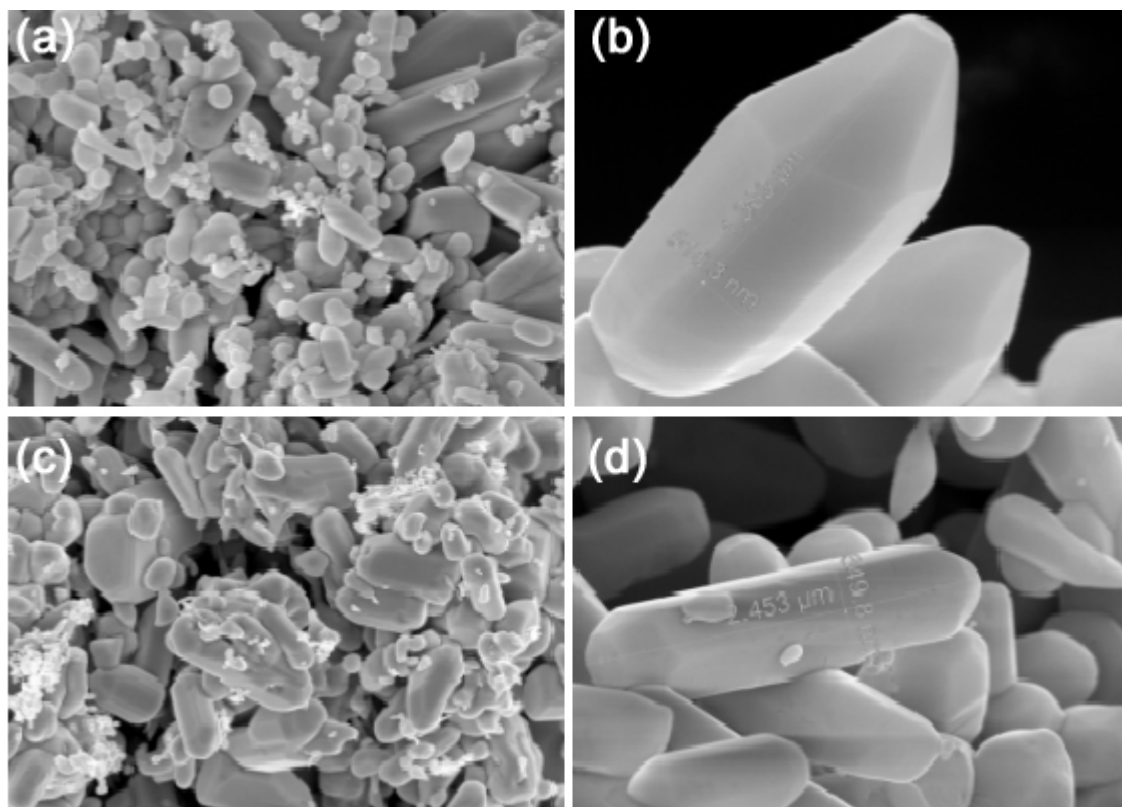


图 2 低共熔溶剂用为 10 mL 条件下, 不同温度得到的氧化锌形貌 SEM 照片:

Figure 2 SEM micrographs of nano ZnO prepared with 10 mL deep eutectic solvent at different temperatures: (a) 70°C; (b) 120°C; (c) 150°C; (d) 180°C

可以明显看到颗粒之间相互重叠在一起, 颗粒大小差异比较大, 大颗粒长度在  $2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  之间, 小颗粒的长度则只有几纳米; 而且, 在这一温度下, 大颗粒彼此之间会发生团聚现象, 促使尺寸差异更大, 从而影响颗粒的表面形状。当反应温度为  $180^\circ\text{C}$  时, 如图 2 (d) 所示, 颗粒尺寸比较均匀, 没有太大或太小的颗粒, 且颗粒的表面形状成柱状, 形状比较规则, 无团聚现象, 颗粒的长度约为  $2\ \mu\text{m}$ , 直径在  $600\ \text{nm}$  左右。

## 2.2 X 衍射分析

图 3 是前驱体  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Zn}$  和不同烧结温度下得到的纳米氧化锌 XRD 谱图。由图可以看出, 由低共熔溶剂法所得到的前驱体是草酸锌 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Zn}$ ), 相应的 XRD 谱图上不存在其他的峰。对于  $300^\circ\text{C}$  下煅烧 4 h 所得到的样品, 其衍射峰比较宽、强度弱, 表明在  $300^\circ\text{C}$  条件下  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Zn}$  可部分转换为氧化锌。在  $400^\circ\text{C}$  煅烧 4 h 得到的样品衍射峰相比  $300^\circ\text{C}$  条件下的要窄、强度更强, 但是其与标准的衍射峰比较衍射峰依然比较宽, 所以可以推测在  $400^\circ\text{C}$  时, 大部分  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Zn}$  已经转变为氧化锌, 但是仍有部分未转化。煅烧温度提高到  $500^\circ\text{C}$  后, 煅烧 4 h 所得到的样品为结晶性能良好的氧化锌, 相应的 XRD 谱图与氧化锌 XRD 标准图谱完全吻合, 表明在该温度条件下已经完全转化完全。

以特征峰半峰宽计算得知,  $500^\circ\text{C}$  烧结温度下得到的纳米氧化锌平均尺寸约为  $450\ \text{nm}$ , 这与 SEM 观察结果基本一致。

## 3 结 论

以氯化胆碱-草酸型低共熔溶剂作为溶剂和反应物制备了纳米氧化锌, 研究了低共熔溶剂用量、反应温度及煅烧温度等对所得 ZnO 形貌及相组成的影响, 得到了以下结论:

- (1) 在反应温度为  $120^\circ\text{C}$  条件下, 低共熔溶剂用量为  $10\ \text{mL}$  所制得的 ZnO 晶粒尺寸比较均匀, 形状比较规则。
- (2) 所制备的 ZnO 颗粒呈六棱柱形, 长度在  $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  之间, 直径在  $500\ \text{nm}$  左右。
- (3) XRD 分析表明, 低共熔溶剂法获得的前驱体为草酸锌 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Zn}$ )。该前驱体在  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 4 h 后即可得到晶粒尺寸在  $450\ \text{nm}$  左右的氧化锌。

## 参考文献

- [1] 辛显双, 周百斌, 肖芝燕, 等. 纳米氧化锌的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003, 15 (5): 601-606.

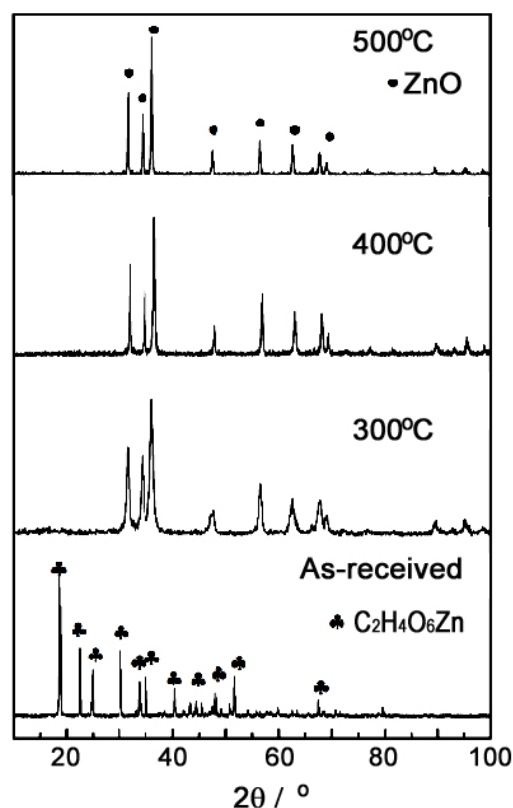


图 3 前驱体  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Zn}$  及不同烧结温度下得到的氧化锌 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of the  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Zn}$  precursor and nano ZnO particles obtained at different sintering temperature.

- [2] 党民团, 刘展晴. 纳米氧化锌应用技术研究进展[J]. 化学工程师, 2018, (5): 63–65.
- [3] MOGHADDAM FM, SAEIDIAN H. Controlled microwave-assisted synthesis of ZnO nanopowder and its catalytic activity for O-acylation of alcohol and phenol [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 139: 265–269.
- [4] HU Y, CHEN HJ. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles for a hydrothermal process [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10: 401–407.
- [5] CHIA CH, LAI YJ, HAN TC, et al. High-excitation effect on photoluminescence of sol-gel ZnO nanopowder [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96: No. 081903.
- [6] ALAIE Z, NEJAD SM, YOUSEFI MH. Array of ZnO nanoparticle-sensitized ZnO nanorods for UV photodetection [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25: 852–856.
- [7] KHAN TM, BIBI T, HUSSAIN B. Synthesis and optical study of heat-treated ZnO nanopowder for optoelectronic applications [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2015, 38: 1851–1858.
- [8] MANIKANDAN AS, RENUKADEVI KB, RAVICHANDRAN K, et al. Enhanced photocatalytic, antibacterial and magnetic properties of ZnO nanopowders through lattice compatible cobalt doping [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27: 11890–11901.
- [9] ISLAM MS, HOSSAIN MF, RAZZAK SMA. Enhanced photoelectrochemical performance of nanoparticle ZnO photoanodes for water-splitting application [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2016, 326: 100–106.
- [10] MIAO Y, DU P, WANG Z, et al. Ultrasonic vibration imposed on nanoparticle-based ZnO film improves the performance of the ensuring perovskite solar cell [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5: No. 026404.
- [11] 杨秀培. 纳米氧化锌的制备及其研究进展[J]. 西华师范大学学报 (自然科学版), 2003, 24 (3): 347–351.
- [12] ABBOTT AP, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 9142–9147.
- [13] 韦露, 樊友军. 低共熔溶剂及其应用研究进展. 化学通报, 2011, 74 (4): 333–339.
- [14] JENKIN GRT, AL-BASSAM AZM, HARRIS RC, et al. The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 87: 18–24.
- [15] SAPIR L, STANLEY CB, HARRIES D. Properties of polyvinylpyrrolidone in a deep eutectic solvent [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120 (19): 3253–3259.
- [16] MAMME MH, MOORS SLC, TERRY H, et al. Atomistic insight into the electrochemical double layer of choline chloride–urea deep eutectic solvents: clustered interfacial structuring [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9 (21): 6296–6304.
- [17] GURKAN B, SQUIRE H, PENTZER E. Metal-free deep eutectic solvents: preparation, physical properties, and significance [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10 (24): 7956–7964.
- [18] KUMAR-KRISHNAN S, ESPARZA R, PAL U. Controlled fabrication of flower-shaped Au–Cu nanostructures using a deep eutectic solvent and their performance in surface-enhanced Raman scattering-based molecular sensing [J]. *ACS Omega*, 2020, 5 (7): 3699–3708.