

推荐一个无机合成综合实验 ——基于废弃大豆油的微乳液法制备纳米氧化锌

王瑜¹, 张守磊², 吕天明³, 宿艳^{1,*}, 刘潇彧¹, 田福平¹, 孟长功¹

¹大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116023

²大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116028

³大连理工大学分析测试中心, 辽宁 大连 116023

摘要: 纳米氧化锌是一类多功能纳米材料, 由于其优秀的物理化学性质而被广泛应用于多个领域。传统的合成方法存在成本过高、过程复杂、产物不稳定等问题。微乳合成法具有操作简单, 成本低廉, 产物尺寸可控等优点, 可以有效避免传统合成方法的缺陷。特别是将废弃大豆油合成的乳化剂应用在合成的过程中, 可以实现废物的回收再利用, 又能满足绿色化学和可持续发展的要求。使用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、化学分析等多种方法对产物纳米氧化锌的形貌和性质进行了表征, 实现了无机合成-化学分析-仪器分析的综合偶联, 从而达到提升大学生进行综合实验能力的目的。

关键词: 纳米氧化锌; 微乳法; 废弃大豆油

中图分类号: G64; O6

Introduce a Comprehensive Inorganic Synthesis Experiment: Synthesis of Nano Zinc Oxide *via* Microemulsion Using Waste Soybean Oil

Yu Wang¹, Shoulei Zhang², Tianming Lv³, Yan Su^{1,*}, Xianyu Liu¹, Fuping Tian¹, Changgong Meng¹

¹ School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning Province, China.

² School of Environment and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning Province, China.

³ Instrumental Analysis Center, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning Province, China.

Abstract: Nanoscale zinc oxide is a multifunctional nanomaterial extensively utilized across various domains due to its exceptional physicochemical properties. Traditional synthesis methods often face challenges such as high costs, complex procedures, and product instability. The microemulsion synthesis overcomes these issues, offering simplicity, cost-effectiveness, and controllable produce dimensions. Notably, the use of waste soybean oil as an emulsifier in the synthesis process aligns with the principles of green chemistry and sustainable development, highlighting waste material reuse. The nanoscale zinc oxide products were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and chemical analysis. This approach fosters a comprehensive integration of inorganic synthesis, chemical and instrument analysis, aiming to enhance the holistic experimental capabilities of university students.

Key Words: Nano zinc oxide; Microemulsion; Waste soybean oil

收稿: 2023-11-12; 录用: 2023-12-04; 网络发表: 2024-01-04

*通讯作者, Email: susu@dlut.edu.cn

基金资助: 2023 国家本科教学工程项目(ZL2023135)

鉴于无机合成新方法和新应用的不断涌现, 2018年教育部发布了《化学类专业教学质量国家标准》和《国务院关于全面加强基础科学研究的若干意见》, 均要求化学研究要瞄准世界科技发展前沿, 突出原始创新, 推动基础研究与应用研究融通。因此, 无机合成实验教学不仅要满足于传统的知识传授和能力培养, 更需要给本科生提供接触无机合成新兴领域的机会^[1]。因此, 在建设无机合成实验课程时, 需要将一些无机合成前沿领域的新方法、新原理和新功能引入到实验教学中来, 使实验教学内容立足实际、贴近前沿, 全面提高实验的新颖性、实用性和趣味性。同时, 要将无机合成实验与其它学科相融合, 构建综合型创新实验, 体现化学实验“立体多维的特点”。这样不仅可以为学生本科毕业设计提供必要的理论知识和操作技能训练机会, 也能为学生毕业后进一步从事科研工作打下坚实基础。

氧化锌(ZnO)是一种重要的多功能无机材料, 具有优异的光电特性和化学稳定性, 使其成为半导体材料中极具发展前景的材料^[2]。目前制备氧化锌的方法较多, 包括气相合成法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法等^[3]。与以上方法相比, 近十几年新兴的微乳合成法不需要专业化设备, 常温常压下即可完成材料的合成, 是一种简易、绿色的合成方法。同时, 微乳合成法可以实现对产物尺寸、形貌、均匀性的调控, 进而制备出分散性好、尺度均匀的纳米材料, 因此微乳法得到了研究人员的极大重视与深入研究^[4]。但表面活性剂(乳化剂)价格昂贵, 较高的合成成本限制了将其发展为教学实验的可能。

我国年产120万吨废食用大豆油, 如何合理利用废弃大豆油, 解决由此引发的食品安全和环保问题^[5,6], 实现资源再利用, 是亟待解决的问题。本实验采用废食用大豆油作为原料, 合成廉价易得的表面活性剂, 进而配制微乳液制备纳米氧化锌催化剂。由于其亲水作用强, 表面活性高, 制备的微乳液增溶性强, 析油率低, 可以作为一般阴离子表面活性剂良好的廉价替代品。

基于以上无机合成实验建设的新背景、新要求, 本项目开发了废弃大豆油制备纳米氧化锌材料综合研究性实验。实验原料从生活废弃物入手, 经过微乳合成法制备出纳米氧化锌, 再采用仪器分析方法对产物进行表征。整个过程培养了学生合理利用生活中废弃化学品的环保意识, 锻炼了学生发现问题、解决问题的思维能力, 了解了无机合成实验最新的前沿方向, 还要求学生掌握大型实验仪器的使用技术与应用能力, 全面培养了学生在理论、实践和应用三方面的综合素质。目前该实验项目已对大连理工大学应用化学专业2020–2021级本科生开放, 取得了良好的教学效果, 深受学生们的喜爱; 在师生共同建设下, 该实验项目荣获2022年大连理工大学大学生化学创新实验竞赛二等奖与辽宁省大学生化学创新实验竞赛二等奖, 具有极大的推广价值与意义。

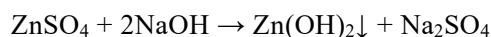
1 实验部分

1.1 实验原理

微乳液通常由四部分组成: 油相(烷烃或环烷烃)、水相(或电解质溶液)、表面活性剂和助表面活性剂, 与热力学不稳定的普通乳状液相比, 它是一种热力学稳定的分散体系, 由大小均匀、粒径在10–100 nm左右的小液滴组成, 从外观上来看, 微乳液往往是透明或半透明的均一溶液。微乳液的制备方法一般分为两种: (1) Schulman法: 先将油相、水相及表面活性剂混合均匀, 再加入助表面活性剂至混合物澄清均一^[7]; (2) Shah法: 将油相、表面活性剂和助表面活性剂混合均匀, 最后加入水相使其澄清均一^[8]。本实验中采用的是Shah法。

在微乳液中, 由单层表面活性剂及助表面活性剂围成的微小水池, 可以看作是微型反应器, 尺度小且彼此分离。反应物在微型反应器中进行反应, 由于反应物被限制在均匀的小液滴内进行反应, 颗粒的大小将受到液滴大小的控制, 通过选择适当的微乳液体系, 使微乳液的液滴变小, 便可获得颗粒细小、大小均匀的纳米颗粒。在反应完成晶核生成之后, 表面活性剂就被吸附在晶核表面, 起到分散新形成的固体颗粒、防止固体颗粒团聚的作用, 从而使产物的成核与生长分开进行, 保证了产物纳米颗粒的均匀性^[9]。

表面活性剂通常价格昂贵, 本实验以废弃大豆油为原料合成表面活性剂, 废食用大豆油和氢氧化钠按照30 : 3 (v/m)的比例, 在温度为75 °C的条件下进行皂化反应, 反应40 min后制得增溶量大、析油率低、稳定性高的乳化剂。同时经过反复尝试和文献查阅, 发现正丁醇作为助表面活性剂时效果最好, 微乳液为淡黄色透明溶液。之后利用微乳液增溶水合锌离子, 在微水池中发生以下反应:



将制得的氢氧化锌经过陈化、离心抽滤、干燥至质量不变后, 在马弗炉中以550 °C温度煅烧3 h, 即可得到目标产物。

得到的产物经过玛瑙研钵研细后, 过180目筛, 利用X射线粉末衍射(XRD), 测得产物的衍射图, 根据Scherrer方程计算了晶粒直径 d :

$$D = (K\lambda)/(\beta\cos\theta)$$

其中, K 为Scherrer常数, $K = 0.89$; β 为衍射峰最大半峰宽; λ 为X射线的波长; θ 为X射线的Bragg衍射角。

称取少许产品溶于盐酸中, 配制成为250 mL溶液, 采用络合滴定法测定产品中锌离子的质量浓度, 并最终计算得到纯度(以锌元素计)。

1.2 试剂或材料

本实验涉及的试剂如表1中所示。其中, 氢氧化钠提前配制成 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 硫酸锌配制成 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, EDTA配制成 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液并标定, 二甲酚橙配制成 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 六亚甲基四胺配制成 $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 盐酸配制成 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。

表1 所用试剂名称、来源及其纯度

实验试剂	厂家	纯度	实验试剂	厂家	纯度
食用大豆油	益海嘉里金龙鱼粮油食品股份有限公司	-	无水乙醇	天津市科密欧化学试剂有限公司	-
氢氧化钠	天大化学试剂厂	AR	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	天津市大茂化学试剂厂	AR	二甲酚橙	天津市大茂化学试剂厂	AR
环己烷	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR	六亚甲基四胺	天津市大茂化学试剂厂	AR
正丁醇	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR	乙二胺四乙酸二钠盐	天津市大茂化学试剂厂	AR

1.3 仪器和表征方法

1.3.1 仪器

本实验所用的主要仪器设备如表2所示。

表2 实验所用主要仪器设备

设备名称	型号	生产厂家
电子天平	ME104E	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
磁力搅拌器	HJ-6A-100	巩义市予华仪器有限责任公司
电动搅拌器	MYP2011	上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司
箱式电阻炉	SX2-4-10	龙口市电炉制造厂
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9023A	上海一恒科学仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
循环水多用真空泵	SHB-III G	上海棱标仪器有限公司
X射线衍射仪	D8 Advance型	德国布鲁克仪器公司
场发射扫描电镜	JSM-7900F型	日本电子公司

1.3.2 表征方法

(1) X-射线粉末衍射(XRD)。

实验利用Cu靶 K_{α} 射线($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)在管电压和管电流分别为40 kV和40 mA的条件下扫描, 2θ 扫描范围 5° – 90° , 步长为 0.02° , 每步时间为0.2 s。具体制样方法如下: 将干燥好的样品研磨成320目的粒度, 然后用药匙取一定量样品转移到石英样品池中心, 用毛玻璃板将样品压平, 保证样品填满石英样品池且样品上表面与样品池外沿保持平齐。

(2) 扫描电镜(SEM)。

直接将干燥好的粉末样品粘在碳布导电胶带上, 并将导电胶带固定在扫描电镜样品台上用 N_2 吹扫60 s以上, 观测形貌之前, 对样品进行喷Pt处理。

1.4 实验步骤/方法

1. 皂化反应制备表面活性剂。

量取大豆油30 mL于100 mL圆底烧瓶中, 在水浴加热锅中预热至 75°C 。称取3 g NaOH, 10 mL去离子水与5 mL无水乙醇, 倒入圆底烧瓶中混合搅拌, 于 75°C 皂化反应30 min, 将产物倒入50 mL饱和食盐水中静置10 min左右, 得到白色或淡黄色均匀粘稠的膏状乳化剂。

2. 微乳法制备纳米氧化锌。

(1) 分别称取约10 g乳化剂于两只250 mL烧杯中, 烧杯记为A、B烧杯。A烧杯中加入40 mL环己烷和15 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液, B烧杯中加入40 mL环己烷和15 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液。分别使用电磁搅拌20 min, 使之混合均匀成乳白色NaOH乳液(A烧杯)与 ZnSO_4 乳液(B烧杯)。

(2) 向两种乳状液中分别加入15 mL正丁醇至澄清透明。

(3) 把A烧杯中NaOH微乳液沿烧杯壁快速倒入B烧杯的 ZnSO_4 微乳液中, 搅拌30 min使之充分混合, 得到白色或淡黄色半透明液体。

(4) 用保鲜膜封住烧杯口并在保鲜膜上扎若干均匀小孔, 放入 90°C 烘箱中, 陈化30 min。

(5) 冷却后, 将得到的产物真空抽滤, 可得到白色固体, 用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次, 放入 90°C 烘箱干燥1 h。如抽滤较难, 可将上层液体倒掉, 只抽滤底层产物即可。

(6) 将干燥后的白色固体在 550°C 的马弗炉内煅烧3 h, 得到产物, 产物为白色或淡黄色固体粉末。

3. 采用化学分析的方法测定样品中氧化锌含量。

(1) 锌离子标准溶液的配制。

准确称取0.20 g左右基准试剂氧化锌于干净的50 mL烧杯中, 加入约5 mL $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液, 立即盖上表面皿, 待氧化锌完全溶解后, 以少量蒸馏水冲洗表面皿, 将溶液定量转移至250 mL容量瓶中, 加蒸馏水至刻度, 摇匀, 计算锌离子标准溶液的浓度。

(2) EDTA溶液的标定。

用移液管吸取25.00 mL Zn^{2+} 标准溶液于250 mL锥形瓶中, 加入2滴二甲酚橙指示剂, 滴加六亚甲基四胺溶液至溶液呈现稳定的紫红色, 再多加5 mL六亚甲基四胺溶液, 然后用EDTA溶液滴定至溶液由紫红色刚好变为亮黄色, 记录消耗EDTA的体积, 平行滴定3份, 记录数据, 计算EDTA的准确浓度。此步骤可由教师在实验前提前进行。

(3) 样品锌含量的测定。

用移液管吸取25.00 mL配制好的样品溶液于250 mL锥形瓶中(配制方法同步骤(1)), 加入2滴二甲酚橙指示剂, 滴加六亚甲基四胺溶液至溶液呈现稳定的紫红色, 再多加5 mL六亚甲基四胺溶液, 然后用EDTA溶液滴定至溶液由紫红色刚好变为亮黄色, 记录消耗EDTA的体积, 平行滴定3份, 记录数据, 计算产品锌离子浓度。如合成产品的量较少, 也可直接取样于锥形瓶中加入酸溶解后分析测定。

2 结果与讨论

2.1 实验收率

合成的样品为白色粉末, 产品质量为0.1023 g, 经计算其产率为16.84%。

2.2 谱图分析

图1是合成的纳米氧化锌的XRD图，图中位于31.900°、34.560°、36.380°、47.699°、56.720°、62.980°、68.041°、69.180°处的特征衍射峰分别归属于晶相的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)和(201)晶面，这与其标准卡片(JCPDS No. 36-1451)完全一致，通过Scherrer方程计算了晶粒的直径 d ，经计算， $d=28.5\text{ nm}$ ，这与扫描电镜中得出的尺寸结果相近(图2)，说明微乳法可成功制备纳米氧化锌材料。

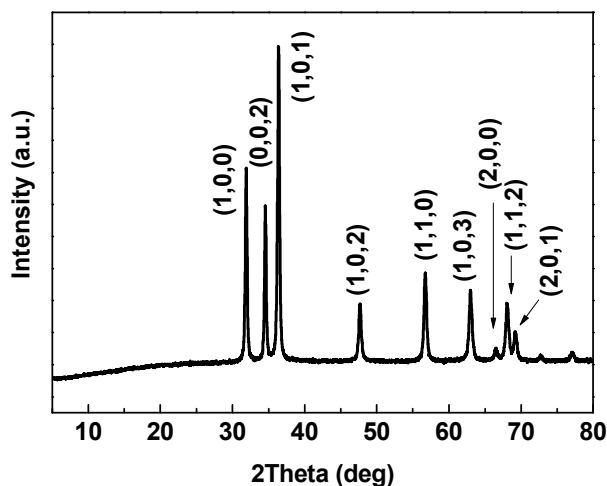


图1 合成产物的XRD谱图

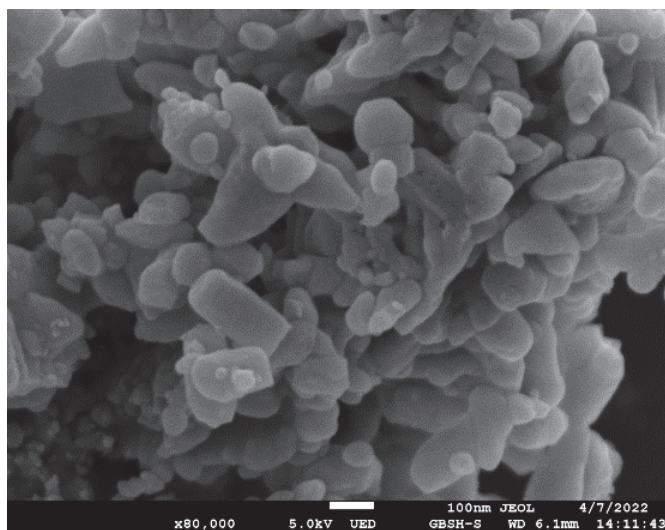


图2 合成产物的SEM图片

2.3 样品纯度分析

经络合滴定法测定，按纯度计算公式：

$$\omega = 20.25 \times c(\text{Zn}^{2+})/m_{\text{样品}}$$

计算得到产品的纯度为98.29%。

3 结语

本实验通过利用废弃的大豆油，利用微乳法制备出纳米氧化锌，结合大型仪器分析和化学分析

对所合成的产物进行了表征, 实验结果表明合成的纳米氧化锌为纯相, 颗粒大小为20–50 nm, Zn^{2+} 的含量为98.29%。采用物理化学实验方法对合成的产物性能进行测试。该实验的内容与纳米科学前沿领域密切联系, 并利用生活中常见的废弃的大豆油合成乳化剂, 强化学生关注研究前沿的科研精神同时, 也培养了学生爱护环境的环保思政意识; 实验过程中充分锻炼了学生的无机、分析实验基本操作; 通过滴定、分光光度法等了解产物的分析方法和性能; 通过XRD和扫描电镜观测产品的结构特征; 同时学习谱图解析和实验数据绘图, 着重培养学生的科研素养和应用能力, 将所学基础原理与所做实验有机结合, 使学生深入理解与体会化学学科的特点, 提高学生对基础知识的理解能力与实践创新能力。整体实验设计实现了理论与应用、兴趣与知识的结合, 涉及无机合成、仪器分析、化学分析等方面, 综合性极强, 可以最大程度上培养学生的综合科研能力, 为后续课程的学习及未来的科研工作打下良好基础, 为培养复合型专业人才提供了有思政、有创新、有实用的“三有”新方案。

本实验通过废食用大豆油作为表面活性剂制备纳米氧化锌, 整个实验将无机合成实验、化学分析实验和仪器分析实验有效结合, 具有实验原料廉价易得, 操作能力强等优点, 能够全面锻炼学生的实验动手能力、提高学生解决问题的能力、提升学生分析问题的思维能力。整个实验合成部分为8学时实验, 分析表征部分为4学时实验, 可根据教学需求设计成为不同内容的本科教学实验内容。

参 考 文 献

- [1] 郭丽, 周志强, 曹晶晶, 陈大树, 韩福芹. 大学化学, 2020, 35 (3), 8.
- [2] 祖庸, 雷闫盈, 王训, 吴金龙, 曾庆森. 化工新型材料, 1999, 27 (3), 14.
- [3] 向芸, 杨世源, 梁晓峰. 硅酸盐通报, 2006, 25 (3), 96.
- [4] 张晓丽, 王瑶, 赵璐, 李翔. 大连理工大学学报, 2014, 54 (3), 267.
- [5] 刘志明, 张丽媛, 孙清瑞, 类彦波. 中国食品学报, 2011, 11 (4), 187.
- [6] 刘志明, 郑庆红, 孙清瑞, 于兴东. 粮油加工, 2008, 11 (3), 77.
- [7] 莫春生, 刘华卿. 大学化学, 2002, 17 (2), 37.
- [8] 牛新书, 许亚杰, 张学治, 刘国光, 蒋凯. 功能材料, 2003, 5 (34), 548.
- [9] 潘庆谊, 徐甲强, 刘宏民, 安春仙, 贾娜. 无机材料学报, 1999, 14 (1), 83.