

低共熔溶剂介导纳米材料制备的研究进展

郭芸芸^{1,2}, 陈佳^{*2}

(1.甘肃农业职业技术学院, 甘肃 兰州 730000; 2.甘肃省天然药物重点实验室, 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 低共熔溶剂 (deep eutectic solvents, DES) 是由氢键供体与氢键受体按特定比例组合而成的新型绿色溶剂, 具有制备简单、成本低廉、可生物降解、低毒等优异特性, 能有效弥补传统溶剂在纳米材料制备中的不足。在纳米材料的可控制备中, DES 可同时充当溶剂、反应物、结构模板和分散剂, 调控纳米材料的成核与生长过程, 实现对尺寸、形貌及理化性能的精准调节。近年来, DES 介导纳米材料制备的研究持续深入, 在电化学沉积、离子热合成、湿化学还原、微波辅助及反溶剂合成等方向取得了显著进展, DES 在纳米材料合成中的多功能集成作用日益受到关注。鉴于此, 本文系统综述了近年来 DES 介导纳米材料的主要制备技术, 涵盖电化学法、离子热法、湿化学法、微波辅助法和反溶剂法等, 详细归纳了 DES 在纳米材料合成过程中的独特优势, 分析了当前存在的机理不清、重现性不足和规模化困难等局限, 并对该领域未来绿色可控制备与功能化研究方向进行了展望, 以期新型纳米材料的绿色合成提供参考。

关键词: 低共熔溶剂; 绿色溶剂; 纳米材料; 制备方法; 形貌调控

中图分类号: O64

文献标识码: A

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2026.0218

Research Progress on the Preparation of Deep Eutectic Solvent-Mediated Nanomaterials

GUO Yun-yun^{1,2} CHEN Jia^{*2} (1.Gansu Vocational College of Agriculture, Lanzhou 730000, China; 2. Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Deep eutectic solvents (DES) are a new class of green solvents composed of hydrogen bond donors and acceptors in specific ratios. They offer advantages such as facile preparation, low cost, biodegradability, and low toxicity, and can overcome the shortcomings of conventional solvents in nanomaterial preparation. In the controllable preparation of nanomaterials, DES can simultaneously act as solvents, reactants, structural templates, or dispersants, thereby regulating the nucleation-growth process and enabling precise control over the size, morphology, and physicochemical properties of the nanomaterials. Recently, research on DES-mediated nanomaterial preparation has advanced considerably, with notable progress in electrochemical deposition, ionothermal synthesis, wet chemical reduction, microwave-assisted methods, and antisolvent precipitation. This review systematically summarizes the recent advances in major DES-mediated nanomaterial preparation techniques, including electrochemical, ionothermal, wet chemical, microwave-assisted, and antisolvent methods. It summarizes the unique roles of DES in nanomaterial synthesis, analyzes current limitations such as unclear mechanisms, insufficient reproducibility, and difficulties in scale-up, and provides an outlook on future research directions for green controllable preparation and functionalization.

Key words: deep eutectic solvents; green solvent; nanomaterials; preparation methods; morphology regulation

1

收稿日期: 2026 年 8 月 31 日; 修回日期: 2026 年 9 月 20 日; 接受日期: 2026-09-23

基金项目: 甘肃省杰出青年基金项目 (24JRRA042)。

作者简介: 郭芸芸 (1986-), 女, 甘肃天水人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为纳米材料的设计合成及在分析检测中的应用。

通讯作者: 陈佳, E-mail: jiachen@licp.cas.cn。



纳米材料的制备技术及其发展成为当前材料科学研究的热点。传统纳米材料制备过程中常使用挥发性有机溶剂、有毒模板剂,存在环境不友好、合成流程复杂、产物形貌调控难度大等问题,制约了纳米合成技术的进一步发展。

离子液体 (Ionic liquids, ILs) 于 20 世纪初首次被合成,是一类由带电无机、有机离子对构成的液态盐体系。因其设计性强、结构可调等优势,现被广泛应用于纳米材料制备领域^[1-3]。在纳米材料制备中,ILs 可以作为溶剂、稳定剂、模板剂、还原剂、微纳米反应器及表面活性剂^[4,5]。

2003 年, Fukushima 及其同事^[6]发现碳纳米管 (Carbon nanotubes, CNTs) 经室温 ILs 研磨处理后可以形成凝胶状材料。该凝胶状材料融合了两种组分的核心特性,既具备 CNTs 的高电导率与高拉伸强度,又拥有 ILs 的高离子电导率与强溶剂化能力,为器件性能优化及新型多功能材料开发提供了可行路径。此外,通过简单的阴离子交换反应,可实现 ILs 改性纳米材料溶解度的有效调控, CNTs 和 ILs 的协同作用还能显著促进蛋白质/酶的多种催化反应与直接电化学过程^[7]。尽管 ILs 具有上述诸多优异性能,但其“绿色溶剂”的属性定位在现有研究中尚存较大争议^[8]。已有大量研究证实,大部分 ILs 有一定生物毒性,且难以降解^[9],同时其合成过程难以满足绿色环保要求,因为它通常需消耗大量盐类与溶剂才能完成阴离子交换反应。为了克服 ILs 的高昂价格和毒性,同时又保留其良好的性能,本世纪初出现了新

一代溶剂,被称为 DES^[10]。其通常由氢键受体 (磷酸盐、季铵盐等) 和氢键供体 (胺、有机酸、醇等) 制备而成,氢键是形成这些 DES 并影响其性能的重要机制,其中氢键相互作用导致的电荷离域化是混合物的熔点相对于原料的熔点降低的原因。氢键网络相互作用越大,熔点的降低就越大,混合物的黏度就越高^[11,12]。DES 的理化性质与 ILs 相似,且兼具制备简单、成本低廉、可生物降解^[13,14]及可调等优异特性,成为 ILs 优良替代体系。自从 2003 年 Abbott^[10]首次提出 DES 以来,有关 DES 合成、性质及应用的研究相继被报道。制备方法既绿色又简便,主要有三种方法:加热法^[12]、研磨法^[15]、冷冻干燥法^[16]。有关 DES 的物理化学性质 (如粘度,密度,电导率,表面张力,相行为,电化学行为,毒性和环保性等) 的大量数据可从文献^[17-20]中获得。2003 年, Abbott 等^[10]证实了金属氧化物在 DES 中可溶解,且在 50°C 下可以实现 ZnO、CuO 和 Fe₃O₄ 的高溶解度。DES 因其具有出色的溶解特性,已被广泛应用于生物聚合物的预处理^[21,22]和高纯度产品的提取和分离中^[15, 23-27]。DES 的理化性质 (比如黏度、电导率及密度等) 可由氢键供体和氢键受体及其比例进行调整^[28],使其可用于制备功能化与结构特定的材料,包括形貌可控的纳米颗粒^[29,30],电沉积膜^[31],金属有机框架^[32,33],分层多孔碳^[34,35],聚合物^[36,37],胶体组装体系 DNA/RNA 体系结构^[38,39]。在此过程中,DES 可同时发挥溶剂、稳定剂、超分子模板、金属/碳源、氧化剂与还原剂等多重作用。近年来,DES 在纳米材

料合成中的应用持续拓展,已成为备受关注的研究介质。Sugiarto 等^[40]系统综述了 DES 在功能性纳米材料合成中的多功能角色,指出 DES 可同时作为溶剂、模板和反应物,显著提升纳米材料的产率、形貌可控性和功能化程度。Nam 等^[41]则从形貌调控角度深入讨论了 DES 在无机纳米晶体制备中的关键作用。Yu 等^[42]进一步从绿色化学视角总结了 DESs 在材料制备中的设计原则和应用前景。

在纳米材料的发展进程中,DES 对其产生巨大影响,已成为备受青睐的研究介质^[43]。2008 年, Liao 等^[44]最先把 DES 引入纳米科学的研究范畴,以氯化胆碱-尿素 DES 作为反应体系,制备出五角形金纳米晶体。此后,DES 在纳米技术中的应用研究持续发展并逐渐成为热点。目前,合成纳米材料和纳米材料电沉积选用 DES,除充当反应介质之外,还能够分散纳米颗粒,并对材料形貌进行调控,进而制备出形貌可控、化学组分确定的目标产物。截至目前,已有多篇高质量综述系统总结了 DES 在纳米技术中的应用进展与详细信息^[45-47]。

总之,DES 作为新一代绿色溶剂,具有制备简单、蒸气压低、理化性质可精准设计、环境相容性好等特点,其氢键网络与独特理化特性使其在纳米材料制备中可实现多功能集成,能精准调控纳米材料的尺寸、形貌与分散性。DES 介导的纳米材料制备已成为材料科学领域的研究热点,本文围绕该方向的研究进展,系统梳理电化学法、离子热法、湿化学法、微波辅助法、反溶剂法及其他制备方法,为相关领域的研究提供思路。

1 DES 介导纳米材料的制备方法

DES 作为溶剂、反应物、模板和分散剂,已经成功用于制备出多种纳米结构材料。在纳米材料的制备过程中,DES 既充当溶剂,又能调控纳米颗粒的成核与生长机制,进而实现对纳米材料的尺寸、形貌及性能的有效调控。为开发简单、绿色、经济且可持续的制备方法,以获得性能优异的纳米材料,研究者已开展了大量探索工作。

1.1 电化学法

电化学法是以 DES 作为电解液,借助

外加电场,使金属前驱体在电极表面发生氧化还原反应,实现纳米材料的沉积与生长的制备方法。DES 不仅拥有优异的溶解特性与良好的导电性,还具备较宽的电化学稳定窗口,同时还拥有生物可降解性,其在纳米材料电化学合成与沉积领域的应用已成为研究热点,主要针对金属^[48-50]、合金^[51]、半导体和聚合物^[52-55]这几类材料体系。电化学法凭借装置简单、操作便捷、能耗低廉等突出优点,可在制备过程中有效调控材料的微观形貌以及粒径尺寸。传统水相电沉积体系存在明显局限,电极表面极易生成氢氧化物或不溶性的氧化物,这类副产物会阻碍金属沉积过程,并引发电极钝化问题。相较于水溶液体系,DES 对金属盐、金属氧化物及氢氧化物均表现出优异的溶解性能,能够有效避免沉积过程中的钝化现象,从而可制备出厚度更高的金属沉积薄膜^[56]。尽管 DES 在经济成本上仍难以与工业电镀工艺竞争,但已成为电镀技术工业应用中兼具适配性与环境友好性的介质^[57]。以 DES 为介质,还可制备出水相体系中无法合成的材料,因此被视为在电极基底上制备高性能材料的有效工具^[58]。

Li 等^[51]以氯化胆碱-尿素 DES 为电解液,采用恒电位沉积制备出具有择优取向的镍钴(Ni-Co)纳米合金。研究发现,改变电位可有效调控合金中的钴元素含量与晶粒尺寸,较低沉积电位所制备的 Ni-Co 合金更倾向于沿(220)晶面择优生长,而高电位条件则有利于形成以(111)晶面为主导的晶体结构。Patiño 等^[59]证实 DES 体系可借助电荷中和效应、调节体系还原电位以及选择性钝化特定晶面等多重作用,有效干预纳米材料的成核与生长过程,从而调控晶体的生长取向,使材料表现出明显的择优生长特征。DES 介质不仅影响所得材料的结构和形态,而且能够影响其电催化性能和活性表面积。Li 等^[60]通过恒电位法,合成出具有不同形貌的 Au NCs,其形貌和结构可通过施加电位和 DES 体系中的水含量来调整。与贵金属纳米材料制备中常用的化学还原法相比,该方法无需使用过量还原剂,所制备的 Au NCs 在碱性环境中进行乙醇电氧化反应,不

仅表现出突出的电催化性能,还具备优良的抗中毒性能。

Gao 等^[31]利用氯化胆碱-乙二醇 DES 作为电解液,通过恒电位电沉积手段,合成了直接负载在铜箔上的自支撑多孔 NiMo 合金微球膜。该材料在 1.0 mol/L KOH 碱性体系中,对析氢反应(HER)与析氧反应(OER)均具备催化活性,作为双功能电催化剂拥有优异的催化效率与循环耐久性能。与水相体系相比,理化性质优异的 DES 可通过调控金属离子成核与生长过程,为高催化活性纳米材料的制备提供适配的化学环境^[61]。该双功能催化剂可在对称双电极水电解体系中同时作为阴极和阳极使用,在水分解装置中具有良好的实际应用前景。随后, Sun 等^[62]同样以氯化胆碱-乙二醇 DES 为介质,在铜箔基底上制备出自支撑磷掺杂镍超结构膜(Nickel superstructure lms, NiP_x),并对恒电位沉积法、循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)进行对比,后者是更有效制备无裂纹 NiP_x 薄膜的方法。在碱性环境中,该 NiP_x 薄膜对 HER 表现出突出的催化效果,其优越的催化性能一方面来源于材料表面高密度活性位点,另一方面则得益于 P 掺杂所带来的电子传导能力提升。该研究为 DES 体系下合成过渡金属磷化物类催化剂提供了一种简便的电位动态沉积思路,以此实现材料析氢催化活性的有效强化。

Wei 等^[63]以物质的量比为 1:2 的氯化胆碱/尿素 DES 为介质,采用 CV 合成出形貌可控的铂(Pt)纳米花。相较于其他形貌 Pt 基材料及市售 Pt 黑催化剂,所制备的 Pt 纳米花兼具规整的单晶尖锐花瓣与高原子步密度结构特征,在乙醇电氧化反应中展现出更优异的电催化活性与稳定性。通过调控前驱物浓度、CV 循环次数、扫描速率及反应温度等沉积条件,可实现 Pt 纳米花尺寸与形貌的精准调控。该研究建立的 DES 体系下 Pt 纳米花形貌与尺寸的可控生长策略,为其他高催化活性贵金属纳米颗粒的形貌可控合成提供了可行思路与参考方法。

Lei 等^[64]以 ethaline-DES 为介质,通过简单的电置换反应合成出 Pd 纳米颗粒/镍(Pd NPs/Ni)复合材料。与 NaCl 水溶液体

系下经相同电置换反应工艺制备的样品相比, ethaline-DES 体系所得 Pd NPs/Ni 催化剂中 Pd 纳米颗粒分散性更优,且 Pd 与 Ni 之间形成了强相互作用。这种强金属-载体相互作用可有效调控复合材料的电子结构,在 Pd 载量均为 50 μg/cm²的条件下,该催化剂对甲醇电氧化反应的催化性能显著优于水溶液体系制备的样品及市售 Pd/C 催化剂。在后续的研究工作中,该课题组^[65]同样以 ethaline-DES 为介质,利用电置换反应的方式,于铜基底表面生长银纳米颗粒(Ag NPs),以此构建银纳米颗粒/铜(Ag NPs/Cu)复合材料。经原位电化学氧化还原活化处理后,Ag NPs 可均匀分散于 Cu 基底表面,使得复合材料在碱性介质中对氧还原反应展现出显著提升的催化活性与结构稳定性。

在 DES 中采用电化学法制备的材料中,除金属合金复合材料外,关于聚合物基材料的可控制备也已有大量研究报道。Prathish 等^[54]以 DES 作为介质,成功实现了 3,4-乙二氧基噻吩的电化学聚合。以氯化胆碱-尿素、氯化胆碱-乙二醇两类 DES 为介质制备的聚 3,4-乙二氧基噻吩修饰玻碳电极,展现出优异的电催化性能与理想的形貌特征。该方法为聚合物的结构与形貌定制提供了可行路径,且制得的聚合物电子电导率显著高于水相介质中制备的同类产物。此外, Hosu 等^[66]同样以 DES 为介质通过电聚合制备出聚亚甲基蓝纳米结构薄膜,并将其与 CNTs 复合,成功构建出新型纳米结构复合材料。近年来,DES 在电化学生成纳米材料方面持续取得新进展。Protsenko 等^[67]利用 DES 电沉积制备了纳米晶镍-二氧化铈复合涂层,该涂层在氢能电催化领域展现出良好的应用前景。

1.2 离子热法

离子热法是将 DES 作为反应介质,在密闭高压环境下,使前驱体溶解、重结晶生成纳米材料的合成方法。DES 因具有低毒性、小的蒸气压、高的热稳定性和化学稳定性等特征,可作为高挥发性有机溶剂的替代溶剂,为纳米材料的制备提供了新的思路。

Jiang 等^[68]构建了由聚乙二醇 200 与硫脲按照 2:1 物质的量比配比而成的新型 DES

体系。该 DES 体系可同时充当溶剂、形貌调控剂和硫源，依托离子热法可制备出结构分级、形貌均匀且组分可调控的金属硫化物功能材料。传统金属硫化物制备通常需要依次完成溶剂热合成与硫化处理两个步骤，而该合成策略将两道工艺整合为一体，能够有效节约制备成本、降低能量消耗。此外，所制备的硫化镍钴用作电化学水分解的催化剂，表现出优异的 OER 性能。相较于金属氧化物材料，硫化物能够表现出更为优异的 OER 催化活性。在这类硫化物当中，具备分级结构的三元金属硫化物 NiCo_2S_4 还展现出十分突出的稳定性，经过 2000 次连续循环之后，其催化活性并未发生衰减，法拉第效率可高达 95.8%。该研究团队开发的聚乙二醇基 DES，有望成为制备高性能电催化剂的理想反应介质。

围绕 DES 体系借助离子热合成实现材料形貌调控的相关工作已有大量文献报道。Baby 等^[69]以氯化胆碱-尿素型 DES 作为反应介质，制备得到 MnMoO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 以及 MgMoO_4 三类钼酸盐材料，其合成流程如图 1 所示。在这几种材料当中， MnMoO_4 展现出更为优越的微观特征，包括粒径更小、比表面积更高，同时具备分级构造。微晶尺寸的下降以及比表面积的提升，有效增加了 MnMoO_4 表面活性位点的暴露程度，进而改善了该材料的催化性能。



图 1 DES 辅助合成 MgMoO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 MnMoO_4 的过程^[69]

Fig.1 Schematic illustration of the DES assisted-synthetic process for M-molybdates (M = Mg, Fe, and Mn)^[69]

Hammond 等^[70]在氯化胆碱-尿素 DES 中制得一维二氧化钽，并通过调节温度和水量，在纳米级尺度上实现了对产物形态、孔

隙率及催化活性的微调。随后，他们^[71]合成了 Fe_2O_3 ，利用原位小角中子散射 (SANS)、静态小角 X 射线散射 (SAXS)、X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 以及中子衍射结合建模的方法，研究并评估在纯 DES 和水合 DES 体系中，氧化铁纳米粒子的自组装行为、微观结构及形貌特征。Jaihindh 等^[72]将 DES (氯化胆碱/尿素的物质的量比 = 1:2) 作为制备反应介质或形状控制剂，通过离子热的方法制备了均匀尺寸的手里剑型 BiVO_4 ，合成路线见图 2。近年来，天然低共熔溶剂在无机纳米颗粒离子热合成中的应用受到广泛关注。Długosz^[73]系统综述了天然低共熔溶剂在无机纳米颗粒合成中的最新进展，指出天然低共熔溶剂因其生物相容性和可降解性在绿色纳米制造中具有独特优势。

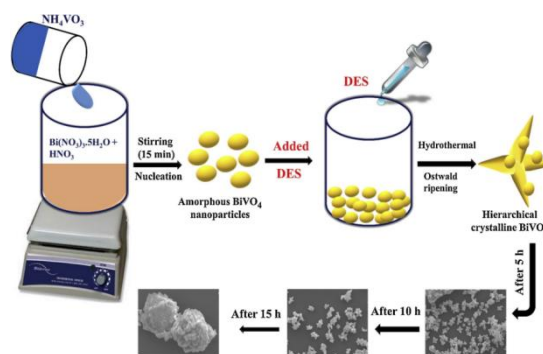


图 2 离子热法制备 BiVO_4 颗粒^[72]

Fig.2 Growth mechanism of ionothermal prepared BiVO_4 particles^[72]

Wang 等^[74]发现，利用氯化胆碱/甜菜碱/草酸的 DES 体系，发挥其反应溶剂、结构模板、生长抑制剂及晶相调控剂的多重功能，制备出具有异相结构的 TiO_2 材料。光催化分解水产氢结果证实，该 TiO_2 的产氢率高达 $14.51 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ ，性能远超商用 P25 TiO_2 ，达到其催化效率的 20 倍。该研究不仅建立了一种绿色温和、条件可控且高效的多相结构催化剂制备新方法，也为规模化制备高性能纳米催化材料提供了崭新的技术路径。

1.3 湿化学法

湿化学法是在 DES 体系中，依靠沉淀、共沉淀、溶胶-凝胶等反应，使前驱体发生成核、生长，得到纳米颗粒的合成方法。

Liao 等^[44]报道了金纳米颗粒 (Au NPs) 形状控制合成的新途径，使用 DES 作为溶

剂, 无需使用任何表面活性剂或晶种首次成功合成了被(331)晶面及邻近高折射率面包围的星状 Au NPs。室温下在 DES 中以 L-抗坏血酸还原 HAuCl_4 可直接制备单分散星状 Au NPs, 只需调节 DES 中的水含量, 即可获得各种形状和表面结构的 Au NPs, 包括雪花状 Au NPs、金纳米刺等多种结构见图 3。此外, 以 H_2O_2 电还原为探针反应, 对所合成 Au NPs 的电催化性能进行了测试, 结果证实, 星形 Au NPs 的催化活性远优于其他形貌 Au NPs 及多晶 Au。

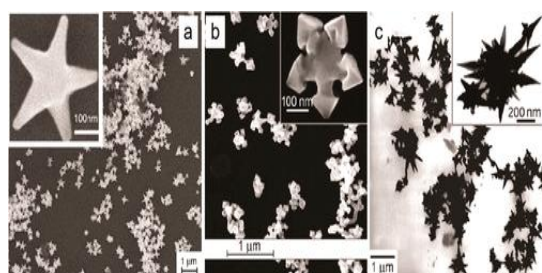


图 3 星形(a)和雪花状(b)Au NPs 的 SEM 图像;(c)金纳米刺的 TEM 图像^[44]

Fig. 3 a. SEM images of the star-shaped Au NPs; b. SEM images of the snowflake-like Au NPs; c. TEM images of Au nanothorns^[44]

Adhikari 等^[75]将硝酸二甲基铵-多元醇 DES 系统与油胺复配, 依托湿化学合成方法, 快速、高效地批量制备出高品质具备 Ag NPs、Au NPs, 所得产物可分散于疏水性有机溶剂(甲苯)中。他们研究了氢键供体种类对合成效果的影响, 分别对比了甘油、乙二醇、三甘醇与硝酸二甲基铵氢键受体组合体系, 结果表明三甘醇可有效提升纳米颗粒的成形质量, 更适用于高品质金银纳米颗粒的可控合成。Siegel 等^[76]从胶体纳米颗粒合成的角度系统总结了 DES 作为“一体化”反应介质的最新研究进展, 指出 DES 可同时提供金属源、还原剂和封端剂功能, 为胶体纳米颗粒的绿色合成开辟了新路径。

Shahidi 等^[77]使用氯化胆碱/没食子酸/甘油 DES 作为还原剂合成了阿拉伯胶涂层金纳米粒子, 该纳米粒子具有良好的生物相容性和稳定性。用作 X 射线造影剂, 与商业碘造影剂相比, 计算机断层扫描(CT)对比能力提高了 3 倍以上。Jaihindh 等^[78]在氯化胆碱/柠檬酸的 DES 中采用湿化学法制备了

p-n 异质结 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ 花状结构光催化剂, 见图 4。通过简单的超声波处理和物理混合技术构建了 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三元异质结, 具有增强的光催化活性。近年来, DES 介导的湿化学法在 ZnO 纳米颗粒等材料的绿色合成中持续取得新进展^[79]。

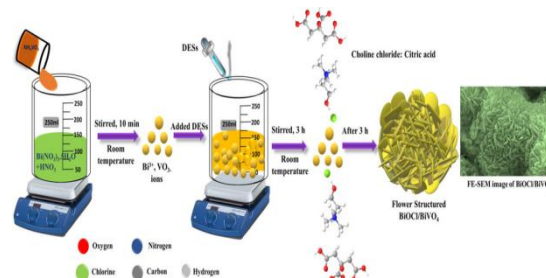


图 4 花结构 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ 的生长机制^[78]

Fig. 4 Schematic illustration for the preparation of flower-structured $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ ^[78]

Chen 等^[80]将新型碱性 DES 用作反应物、溶剂、模板, 在温和的条件下制备了 NiCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 、 NiMn_2O_4 、 CoCu_2O_4 and Co_3O_4 , 无需在高温下进行任何后热处理。Wei 等^[81]用同样的方法制备了 CdCo_2O_4 纳米片, 并发现该纳米片同时兼具氧化酶、过氧化物酶和过氧化氢酶三种模拟酶催化活性。

1.4 微波辅助法

微波辅助法利用 DES 组分对微波的强吸收能力, 实现体系整体快速均匀升温, 加速前驱体成核与晶体生长, 得到纳米材料的合成技术。对比传统的溶剂热合成方法, 微波辅助合成技术具备反应速率快、工艺可调性强、整体能耗低廉等优势, 同时无需引入易挥发的有机试剂, 绿色环保性更为突出。

Hammond 等^[82]以 DES 作为结构导向溶剂介质用微波辅助溶剂热法制备了氧化铁, 通过微波加热来控制氧化铁的相、尺寸和形态。Adhikari 等^[83]首次在硝酸胆碱/甘油物质的量比=1:2 的非卤化物 DES 体系中, 合成出了有机可溶性 Ag NPs。对比常规氯化胆碱类 DES 与纯油胺溶剂体系, 非卤化物 DES 可大幅提升银纳米颗粒的合成效率、降低制备能耗, 并有效改善产物的均一性。研究还证实, 微波处理的加热时长与输出功率, 能够影响 Ag NPs 的合成产率、粒径均匀度与分散稳定性。他们还发现以 DES 作反应介质和分散介质(甲苯)中的水含量极大地影

响了 AgNPs 的生长和储存稳定性。DES 的可设计性质可以在纳米合成中发挥优势,这种合成方法为针对形状控制的 AgNPs 的形成提供了思路。该课题组^[84]将三氟甲磺酸银与乙酰胺以物质的量比 1:4 的比例制备 DES,将其用作流体金属前体,采用油胺作为助溶剂、还原剂和胶体封端剂,通过简单的微波介导还原法(在 200°C 下反应 2 min)快速生产大量高质量的单分散银纳米晶体(AgNCs)。该 DES 具有很高的金属盐浓度范围,它代表了一种扩大胶体金属纳米晶体产量的新策略,可以容易地制备出稳定的均匀 AgNCs 分散体,这一进展为开发大规模生产基于金属的纳米材料的新途径铺平了道路。

此外,基于 Fe₃O₄ 在氯化胆碱/草酸 DES 中具备优异的溶解特性,Ying 等^[85]报道了一种新型 DES 辅助再生制备策略,以工业 Fe₃O₄ 粉末为初始原料,成功地获得多孔片状 Fe₃O₄ 纳米材料。该方法利用微波加热手段,将工业 Fe₃O₄ 在 DES 体系中充分溶解并转化为纳米片前驱体,随后将前驱体在氮气氛围中进行退火处理,最终获得富含氧空位的多孔 Fe₃O₄ 纳米片。独特的多孔片层结构与丰富的氧空位缺陷,赋予该材料优异的电催化氮还原反应(NRR)性能。同时,多轮连续电解循环研究证明,所制备的多孔 Fe₃O₄ 纳米片具备出色的 NRR 催化稳定性。该研究以工业金属氧化物为原料,为高性能电催化材料提供了一种 DES 再生制备方法。近年来,微波辅助 DES 在木质素纳米颗粒快速制备等方面也展现出显著优势。Yan 等^[86]利用三元 DES 通过超快微波辅助分级木质纤维素,实现了木质素纳米颗粒的快速制备,该方法具有高效、绿色的特点。

1.5 反溶剂法

反溶剂法是一类经典且高效的纳米材料制备方法。将目标物质溶解于 DES 中形成溶液,再加入与 DES 互溶但不溶解目标产物的反溶剂,改变体系溶解度,促使溶质快速过饱和、成核析出,得到纳米颗粒的方法。该方法操作简便、反应快速、条件温和,无需复杂设备,因而被广泛用于高分散性纳米材料的合成。

Dong 等^[87]设计了一种环保的反溶剂方法,无需使用对环境有害的化学物质(例如长碳链表面活性剂和封端剂)或苛刻的反应条件(例如高温和高真空)来制备可控形态的 ZnO 纳米结构,即先将 ZnO 粉末在 DES 中溶解,然后引入反溶剂从 DES 中沉淀 ZnO 纳米片。煅烧回收的沉淀物,可在材料中形成大量随机的孔道结构,进而构筑多孔形貌,此介孔 ZnO 纳米片表现出高的比表面积。通过调控反溶剂乙醇的用量和含有 ZnO 的 DES 的注入时机这两项关键条件,即可容易地实现对产物 ZnO 纳米结构的可控调节。反溶剂中乙醇的存在降低了产物的生长速率,因此减小了产物的尺寸。如果降低含 ZnO 的 DES 的注入速率,ZnO 分子的供应受到限制,晶体的生长则趋向一维化,由最优选的方向主导,从而将产物结构从双锥结构转变为纳米棒。该团队开发的这一高效绿色合成策略,还可便捷拓展至其他功能材料通用纳米结构的制备中。

Lu 等^[88]将等体积比的乙二醇和水混合作为氧化锌的反溶剂,在反溶剂中加入 Cu²⁺,制备了 Cu²⁺掺杂浓度可控的 ZnO 纳米晶体。含有 2.0 at% Cu²⁺的样品产生最高的光电流,几乎是相同照射下纯 ZnO 光电流密度的两倍。当 Cu²⁺浓度大于 2.0 at%时,其电极的光电流密度会随着 Cu²⁺浓度的增加而显著降低。对于含有 10.0 at% Cu²⁺的掺杂样品,记录的光电流密度甚至下降到纯 ZnO 值的十分之一。掺杂浓度可控的纳米晶体方表现出巨大的优势。Lin 等^[89]以同样的方法合成了金属修饰的 ZnO 纳米晶体。通过控制所得金属修饰 ZnO 中的金属含量和金属成分可以调节产物的催化活性。Luo 等^[90]以水作为反溶剂在 DES 中制备了尺寸可控的木质素纳米粒子,表现出优异的分散性和长期稳定性。近年来,反溶剂法还被用于从 DES 浸出液中直接合成电池正极材料。Ma 等^[91]利用反溶剂结晶法从 DES 浸出液中回收 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 并直接合成电池正极材料,实现了资源回收与材料制备的一体化。

1.6 其他方法

在 DES 基纳米材料的制备领域,除以上方法外,仍有诸多其他的合成路径。

Mohammadpour 等^[92]选用糖基天然 DES 作为层间嵌入溶剂,结合机械剥离技术成功制备出 MoS₂ 纳米片,该方法所得 MoS₂ 纳米片厚度约 4 nm、长度可达 150 nm。使用玻璃注射器作为剥离室,并将其连接到机械搅拌器,使注射器筒围绕固定柱塞移动并产生剥离所需的剪切力。该方法合成的纳米片在水环境以及组分复杂的细胞培养体系当中均展现出良好的稳定性,无需使用任何添加剂或稳定剂。此外,它们在 HER 催化中表现出良好的性能和稳定性。此外,有效环保的剥离法也被用于制备金属有机框架(MOF)纳米片^[93]。在超声和表面活性剂的辅助下,一种名为 MAMS-1 的层状 2D MOF 被剥离成具有大约两层重叠堆叠的超薄纳米片。

Zhang 等^[94]以水合金属卤化物基 DES 作为浸泡介质,利用浸渍-氧化还原方法制备了双金属镍铁层状双氢氧化物(Nickel-iron layered double hydroxide, NiFe-LDH)。简单地将泡沫镍浸入自包含的 DES 中,就可以直接在泡沫表面上生长纳米花 NiFe-LDH 结构,并具有可调节的成分和结构。这种方法不仅简便还了优异的界面接触,从而降低了传输障碍。

激光烧蚀法是一种绿色洁净的胶体金属纳米材料制备技术,Oseguera-galindo 等^[95]采用氯化胆碱-尿素 DES 作为软性结构模板,结合激光烧蚀技术,成功制备出粒径均匀、尺寸分布狭窄的 Ag NPs 悬浮液,其平均粒径为 4.5 nm。该制备方式无需引入表面活性剂,有效规避了表面活性剂对纳米颗粒纯度与光学性能的不利影响。

此外,DES 作为纳米材料功能化剂的用已集中在碳纳米材料^[96,97]的功能化上。DES 处理的石墨烯现功能化良好的分散稳定性^[98]。DES 也成功地用于多壁 CNTs 功能化^[99]。FTIR 结果证实了 DES 处理后新的亲水性官能团的存在,功能化的 CNTs 表面积和微孔体积增加,嵌入的亲水性官能团增强了其在水中的分散性。

2 结论与展望

本综述系统梳理了 DES 介导纳米材料制备的研究进展。DES 凭借其可设计性、低

蒸气压、生物可降解性及多功能集成能力,在电化学沉积、离子热合成、湿化学还原、微波辅助及反溶剂沉淀等方法中展现出独特优势,可实现对纳米材料尺寸、形貌及性能的有效调控。然而,目前该领域仍面临以下挑战:其一,DES 调控纳米材料成核-生长过程的内在机理仍处于探索阶段,尚未形成系统完善的理论体系;其二,DES 体系对水分、杂质等条件较为敏感,部分合成体系的产物实验重现性难以保障;其三,面向实际应用的规模化合成工艺仍不成熟,DES 的回收循环利用研究也有待加强。

未来研究应重点关注以下方向:深入解析 DES 对纳米材料生长的调控本质,借助原位表征技术和理论计算阐明其界面作用机制;开发条件稳定、可放大的 DES 基纳米合成工艺,推动连续化生产;推进 DES 的回收循环利用和生命周期评价研究,全面评估其环境友好性;探索 DES 与微波、超声、高通量筛选和机器学习等新技术的结合,加速新型纳米材料的绿色可控制备与功能化应用。Wang 等^[100]利用随机森林模型预测了 DES 的密度和表面张力,为 DES 的理性设计和筛选提供了高效工具。Mohan 等^[101]结合量子化学计算和神经网络实现了 DES 对 CO₂捕集能力的准确预测。这些机器学习方法为 DES 基纳米材料制备体系的快速筛选和优化提供了新思路。

参考文献:

- [1] Welton T. *Chem. Rev.*, 1999, **99**(8): 2071-2084.
- [2] Wasserscheid P, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**(21): 3772-3789.
- [3] Wang B S, Qin L, Mu T C, Xue Z M, Gao G H. *Chem. Rev.*, 2017, **117**(10): 7113-7131.
- [4] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, Webb P B, Wormald P, Morris R E. *Nature*, 2004, **430**(7003): 1012-1016.
- [5] Vollmer C, Janiak C. *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**(17/18): 2039-2057.
- [6] Fukushima T, Kosaka A, Ishimura Y, Yamamoto T, Takigawa T, Ishii N, Aida T. *Science*, 2003, **300**(5628): 2072-2074.
- [7] Xiao F, Ruan C P, Liu L H, Yan R, Zhao F Q, Zeng

- B Z. *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, **134**(2): 895-901.
- [8] Deetlefs M, Seddon K R. *Green Chem.*, 2010, **12**(1): 17-30.
- [9] Romero A, Santos A, Tojo J, Rodríguez A. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **151**(1): 268-273.
- [10] Abbott A P, Boothby D, Capper G, Davies D L, Rasheed R K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(29): 9142-9147.
- [11] Perkins S L, Painter P, Colina C M. *J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59**(11): 3652-3662.
- [12] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R K, Tambyrajah V. *Chem. Commun.*, 2002(1): 70-71.
- [13] Radošević K, Cvjetko Bubalo M, Gaurina Srček V, Grgas D, Landeka Dragičević T, Radojčić Redovniković I. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2015, **112**: 46-53.
- [14] Rodriguez Rodriguez N, van den Bruinhorst A, Kollau L J B M, Kroon M C, Binnemans K. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**(13): 11521-11528.
- [15] Cao D, Liu Q, Jing W Q, Tian H Y, Yan H Y, Bi W T, Jiang Y L, Da Yong Chen D. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**(51): 19169-19177.
- [16] Gutiérrez M C, Ferrer M L, Mateo C R, del Monte F. *Langmuir*, 2009, **25**(10): 5509-5515.
- [17] Zhang Q H, De Oliveira Vigier K, Royer S, Jérôme F. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(21): 7108.
- [18] Agicienko V, Buchner R. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, **64**(11): 4763-4774.
- [19] Chemat F, Anjum H, Shariff A M, Kumar P, Murugesan T. *J. Mol. Liq.*, 2016, **218**: 301-308.
- [20] Kudlak B, Owczarek K, Namieśnik J. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, **22**(16): 11975-11992.
- [21] Mota-Morales J D, Sánchez-Leija R J, Carranza A, Pojman J A, del Monte F, Luna-Bárcenas G. *Prog. Polym. Sci.*, 2018, **78**: 139-153.
- [22] Kumar A K, Parikh B S, Pravakar M. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, **23**(10): 9265-9275.
- [23] Li X X, Row K H. *J. Sep. Sci.*, 2016, **39**(18): 3505-3520.
- [24] Dai Y T, Witkamp G J, Verpoorte R, Choi Y H. *Anal. Chem.*, 2013, **85**(13): 6272-6278.
- [25] Wan Y Y, Wang M, Zhang K L, Fu Q F, Wang L J, Gao M J, Xia Z N, Gao D. *J. Sep. Sci.*, 2019, **42**(11): 2044-2052.
- [26] Makoś P, Słupek E, Gębicki J. *Microchem. J.*, 2020, **152**: 104384.
- [27] Wang J Q, Jing W Q, Tian H Y, Liu M, Yan H Y, Bi W T, Da Yong Chen D. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**(32): 12080-12088.
- [28] Farooq M Q, Odugbesi G A, Abbasi N M, Anderson J L. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**(49): 18286-18296.
- [29] Delbecq F, Delfosse P, Laboureix G, Paré C, Kawai T. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2019, **567**: 55-62.
- [30] Hammons J A, Ilavsky J. *Electrochim. Acta*, 2017, **228**: 462-473.
- [31] Gao M Y, Yang C, Zhang Q B, Zeng J R, Li X T, Hua Y X, Xu C Y, Dong P. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**(12): 5797-5805.
- [32] Zhao M Y, Zhu J N, Li P, Li W, Cai T, Cheng F F, Xiong W W. *Dalton Trans.*, 2019, **48**(27): 10199-10209.
- [33] Quirós-Montes L, Carriedo G A, García-Álvarez J, Presa Soto A. *Green Chem.*, 2019, **21**(21): 5865-5875.
- [34] Carriazo D, Gutiérrez M C, Ferrer M L, del Monte F. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(22): 6146-6152.
- [35] Chakrabarti M H, Manan N S A, Brandon N P, Maher R C, Mjalli F S, AlNashef I M, Hajimolana S A, Hashim M A, Hussain M A, Nir D. *Chem. Eng. J.*, 2015, **274**: 213-223.
- [36] Xiong W L, Wang Y L, Liu Q Y, Yao Y, Xiong L H. *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, **46**: 282-284.
- [37] Zhang L S, Gao S P, Huang Y P, Liu Z S. *Talanta*, 2016, **154**: 335-340.
- [38] Gállego I, Grover M A, Hud N V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**(23): 6765-6769.
- [39] Pal S, Paul S. *J. Phys. Chem. B*, 2020, **124**(15): 3123-3136.
- [40] Sugiarto S, Aloka Weerasinghe U, Kinyanjui Muiruri J, Chai A Y Q, Yeo J C C, Wang G, Zhu Q, Loh X J, Li Z B, Kai D. *Chem. Eng. J.*, 2024, **499**: 156177.

- [41] Mahto B, Ali H, Barhoi A, Hussain S. *Coord. Chem. Rev.*, 2025, 527: 216406.
- [42] Yu D K, Jiang D P, Xue Z M, Mu T C. *Green Chem.*, 2024, **26**(13): 7478-7507.
- [43] Yang Z. *Adv Biochem Eng Biotechnol*, 2019, **168**: 31-59.
- [44] Liao H G, Jiang Y X, Zhou Z Y, Chen S P, Sun S G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(47): 9100-9103.
- [45] Abo-Hamad A, Hayyan M, AlSaadi M A, Ali Hashim M. *Chem. Eng. J.*, 2015, **273**: 551-567.
- [46] Wagle D V, Zhao H, Baker G A. *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**(8): 2299-2308.
- [47] Tomé L I N, Baião V, da Silva W, Brett C M A. *Appl. Mater. Today*, 2018, **10**: 30-50.
- [48] Rong K, Huang L, Zhang H, Zhai J F, Fang Y X, Dong S J. *Chem. Commun.*, 2018, **54**(64): 8853-8856.
- [49] Alcanfor A A C, dos Santos L P M, Dias D F, Correia A N, de Lima-Neto P. *Electrochim. Acta*, 2017, **235**: 553-560.
- [50] Li A Q, Chen Y J, Duan W Y, Wang C Y, Zhuo K L. *RSC Adv.*, 2017, **7**(32): 19694-19700.
- [51] Li W R, Hao J J, Liu W, Mu S H. *J. Alloys Compd.*, 2021, **853**: 157158.
- [52] Fernandes P M V, Campiña J M, Pereira N M, Pereira C M, Silva F. *J. Appl. Electrochem.*, 2012, **42**(12): 997-1003.
- [53] Hosu O, Bârsan M M, Cristea C, Săndulescu R, Brett C M A. *Electrochim. Acta*, 2017, **232**: 285-295.
- [54] Prathish K P, Carvalho R C, Brett C M A. *Electrochem. Commun.*, 2014, **44**: 8-11.
- [55] Wang F F, Zou F X, Yu X X, Feng Z Y, Du N, Zhong Y H, Huang X R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**(15): 9999-10004.
- [56] Liu F, Deng Y D, Han X P, Hu W B, Zhong C. *J. Alloys Compd.*, 2016, **654**: 163-170.
- [57] Smith E L. *Trans. IMF*, 2013, **91**(5): 241-248.
- [58] Brett C M A. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, **10**: 143-148.
- [59] Patiño J, López-Salas N, Gutiérrez M C, Carriazo D, Ferrer M L, del Monte F. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**(6): 2847-2848.
- [60] Li A Q, Chen Y J, Zhuo K L, Wang C Y, Wang C F, Wang J J. *RSC Adv.*, 2016, **6**(11): 8786-8790.
- [61] Yang C, Zhang Q B, Abbott A P. *Electrochem. Commun.*, 2016, **70**: 60-64.
- [62] Sun C B, Zeng J R, Lei H, Yang W Q, Zhang Q B. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**(1): 1529-1537.
- [63] Wei L, Fan Y J, Wang H H, Tian N, Zhou Z Y, Sun S G. *Electrochim. Acta*, 2012, **76**: 468-474.
- [64] Lei H, Li X T, Sun C B, Zeng J R, Siwal S S, Zhang Q B. *Small*, 2019, **15**(11): 1804722.
- [65] Lei H, Singh Siwal S, Zhang X Y, Zhang Q B. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **571**: 1-12.
- [66] Hosu O, Barsan M M, Cristea C, Săndulescu R, Brett C M A. *Microchim. Acta*, 2017, **184**(10): 3919-3927.
- [67] Protsenko V, Sukhatskyi O, Butyrina T. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.*, 2024, **75**: 161-170.
- [68] Jiang J Y, Yan C Y, Zhao X H, Luo H X, Xue Z M, Mu T C. *Green Chem.*, 2017, **19**(13): 3023-3031.
- [69] Baby J N, Sriram B, Wang S F, George M, Govindasamy M, Benadict Joseph X. *Nanoscale*, 2020, **12**(38): 19719-19731.
- [70] Hammond O S, Edler K J, Bowron D T, Torrente-Murciano L. *Nat. Commun.*, 2017, **8**(1): 14150.
- [71] Hammond O S, Atri R S, Bowron D T, de Campo L, Diaz-Moreno S, Keenan L L, Douth J, Eslava S, Edler K J. *Nanoscale*, 2021, **13** (3): 1723-1737.
- [72] Jaihindh D P, Thirumalraj B, Chen S M, Balasubramanian P, Fu Y P. *J. Hazard. Mater.*, 2019, **367**: 647-657.
- [73] Długosz O. *Materials*, 2023, **16**(2): 627.
- [74] Wang Q, Ren H Y, Zhao Y Q, Xia X Y, Huang F, Cui G W, Dong B H, Tang B. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(24): 14613-14619.
- [75] Adhikari L, Larm N E, Baker G A. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**(39): 14679-14689.
- [76] Siegel A L, Adhikari L, Salik S, Baker G A. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2023, **41**: 100770.
- [77] Shahidi S, Iranpour S, Iranpour P, Alavi A A,

- Mahyari F A, Tohidi M, Safavi A. *J. Exp. Nanosci.*, 2015, **10**(12): 911-924.
- [78] Jaihindh D P, Manikandan A, Chueh Y L, Fu Y P. *ChemSusChem*, 2020, **13**(10): 2726-2738.
- [79] Jadhav S R, Mohite S V, An K C, Kumbhar P S, Patil S A, Bhand S J. *Ceram. Int.*, 2024, **50**(13): 22783-22794.
- [80] Chen J, Ali M C, Liu R R, Munyemana J C, Li Z, Zhai H L, Qiu H D. *Chin. Chem. Lett.*, 2020, **31**(6): 1584-1587.
- [81] Wei X, Chen J, Ali M C, Munyemana J C, Qiu H D. *Microchim. Acta*, 2020, **187**(6): 314.
- [82] Hammond O S, Eslava S, Smith A J, Zhang J F, Edler K J. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**(31): 16189-16199.
- [83] Adhikari L, Larm N E, Bhawawet N, Baker G A. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**(5): 5725-5731.
- [84] Adhikari L, Larm N E, Baker G A. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**(13): 11036-11043.
- [85] Ying H, Chen T T, Zhang C Y, Bi J H, Li Z H, Hao J C. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, **602**: 64-72.
- [86] Yan Z, Wang Z, Chen Y, Li Y, Zhang H, Liu J, Wang H. *Biotechnol. Bioeng.*, 2023, **120**(6): 1557-1568.
- [87] Dong J Y, Hsu Y J, Wong D S, Lu S Y. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(19): 8867-8872.
- [88] Lu Y H, Lin W H, Yang C Y, Chiu Y H, Pu Y C, Lee M H, Tseng Y C, Hsu Y J. *Nanoscale*, 2014, **6**(15): 8796.
- [89] Lin W H, Chiu Y H, Shao P W, Hsu Y J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**(48): 32754-32763.
- [90] Luo T, Wang C, Ji X X, Yang G H, Chen J C, Janaswamy S, Lyu G J. *Molecules*, 2021, **26**(1): 218.
- [91] Ma C Y, Gamarra J D, Younesi R, Forsberg K, Svärd M. *Resour. Conserv. Recycl.*, 2023, **198**: 107210.
- [92] Mohammadpour Z, Abdollahi S H, Safavi A. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**(11): 5896-5906.
- [93] Sang X X, Liu D Y, Song J L, Wang C, Nie X D, Shi G, Xia X F, Ni C H, Wang D W. *Ultrason. Sonochem.*, 2021, **72**: 105461.
- [94] Zhang C Y, Chen T T, Zhang H, Li Z H, Hao J C. *Chem.*, 2019, **14**(17): 2995-3002.
- [95] Oseguera-galindo D O, Machorro-mejia R, Bogdanchikova N, Mota-morales J D. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 2016, **12**: 1-4.
- [96] Mehrabi N, Lin H Q, Aich N. *Chem. Eng. J.*, 2021, **412**: 128577.
- [97] Karimi M, Dadfarnia S, Haji S A M. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2018, **98**(2): 124-137.
- [98] Hayyan M, Abo-hamad A, AlSaadi M A, Ali-hashim M. *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**(1): 324.
- [99] Abo-hamad A, Hayyan M, Alsaadi M A, Mirghani M E S, Ali-hashim M. *Chem. Eng. J.*, 2017, **311**: 326-339.
- [100] Wang Y X, Hou X J, Zeng J, Wu K J, He Y C. *AIChE J.*, 2023, **69**(7): e18095.
- [101] Mohan M, Smith M D, Demingos P, Simmons B A, Kidder M K, Singh S. *Green Chem.*, 2023, **25**: 3475-3492.