

文章编号:2095-7386(2015)04-0021-03

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2015.04.006

# 行星式球磨法制备碳—氧化锌纳米复合材料

尹俊霞,肖坤儒,堵雷,阮履婕,杨明  
(武汉轻工大学 化学与环境工程学院,湖北 武汉 430023)

**摘要:**以醋酸锌和葡萄糖为原料用行星式球磨法及热解前驱体制备纳米碳—氧化锌复合材料。采用X-射线衍射仪和扫描电子显微镜对产物进行了结构和相貌表征,研究了碳源、热处理温度和时间等因素对纳米碳—氧化锌复合材料的影响。研究表明,以葡萄糖为碳源,热处理温度为400℃,热处理时间为10 min时,得到的碳—氧化锌复合材料产率为96.8%。

**关键词:**纳米材料;热处理;行星式球磨法;碳—氧化锌

中图分类号:TQ 132.4

文献标识码:A

## Preparation of the nano-composite materials of carbon-zinc oxide by planetary ball-milling method

YIN Jun-xia, XIAO Kun-ru, DU Lei, RUAN Lv-jie, YANG-Ming

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** The nano-composite materials of carbon-zinc oxide were prepared using zinc acetate and glucose by planetary ball-milling method and heat treatment of the precursor in this paper. The structure and morphologies of the product were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The effects of carbon source, heat treatment temperature and time for the nano-composite materials of carbon-zinc oxide were studied. The result showed the yield of products of carbon-zinc oxide composite materials was 96.8% when the heat treatment was under 400℃ for 10min and glucose as carbon source.

**Keywords:** nanomaterials; heat treatment; planetary ball-milling method; C-ZnO

## 1 引言

纳米氧化锌在光学、电学、生物学和催化等领域都具有传统氧化锌不能媲美的特异性和高效性,这种优势使得纳米氧化锌在橡胶、涂料、液晶、陶瓷、纺织和生物抗菌等领域都发挥着重要作用。由于其有较好的发展前景,纳米氧化锌的工艺研究已引起越来越多的研究人员的重视<sup>[1-3]</sup>。但纳米材料体积小、

比表面积大极容易出现团聚,使得材料的效果变差。纳米材料在工业应用时,一般按实际需求将其固定在相对适合的载体上,载体可增强纳米材料的稳定性,减少团聚现象,同时也能提高纳米材料的活性和反应效率,常见的载体材料有活性炭、硅藻土、白炭黑、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等<sup>[4-5]</sup>。对于碳与氧化锌而言,要使纳米氧化锌均匀包裹于碳中且使其不易脱落<sup>[6-7]</sup>,碳—氧化锌(C-ZnO)复合材料具备碳与氧化锌的特殊特

收稿日期:2015-09-20.

作者简介:尹俊霞(1991-),女,硕士研究生,E-mail: 173017709@qq.com.

通信作者:杨明(1963-),男,教授,博士,E-mail: ymnju@163.com.

性。

笔者将机械球磨法与固相反应法相结合,以醋酸锌和葡萄糖为原材料用行星球磨制备前驱体并进行热处理制备碳—氧化锌复合纳米材料,此方法工艺简单、耗时短、产率高。用 X-射线衍射仪和扫描电镜对产物进行了表征。

## 2 材料与方法

### 2.1 主要试剂与仪器

醋酸锌、葡萄糖、无水乙醇和氢氧化钠均产自天津市化学试剂有限公司;硬脂酸由天津市凯通化学试剂有限公司生产,所用试剂纯度均为分析纯。

行星式球磨机(QM-3SP04),南京南大仪器有限公司;超声波清洗器(KH2200B),昆三禾创超声有限公司;扫描电子显微镜(SEM),S-3000N,日本日立有限公司;X射线衍射分析仪(XRD-7000),日本岛津有限公司。

### 2.2 方法

#### 2.2.1 纳米碳—氧化锌复合材料的制备

准确称取一定量相同摩尔数且恒温干燥的葡萄糖和醋酸锌,先用玛瑙研钵分别将两种原料粒径研磨至 2 mm 以下,充分混合后将混合样加入放有一定数量玛瑙磨球的球磨罐中,同时将同等质量的样品放入另一个装有相同数量磨球的球磨罐中,并将两个球磨罐固定在球磨机中对称放置,以保持球磨机转动平衡,调节转速在 300 r/min、球磨 60 min,取出前驱物。

将制好的前驱物放入挥发份专用坩埚中,然后放入马弗炉内按所设定的温度和时间进行高温热处理,由于热处理完全后的产物成黑色块状的疏松结构,故应等其冷却后取出样品,需继续用研钵磨细,即可得碳与氧化锌的复合材料粉体。

#### 2.2.2 样品的表征

以铝板承装样品,用 XRD-7000 型 X-射线衍射仪对样品进行分析,再除去铝板产生的背景峰,分析所得的衍射谱图,从而确定样品的成分及晶型。用 S-3000N 扫描电镜,调节扫描倍数至图形清晰直接观察样品的粒径和形貌特征。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 有机碳源的选择

选择硬脂酸和葡萄糖分别与醋酸锌制备前驱物,在马弗炉中 400 °C 热处理 10 min 后,葡萄糖与醋酸锌体系得到 C-ZnO 复合材料,而硬脂酸与醋酸

锌体系开始为油状液体,冷却一段时间后凝结为黄色易碎固体非 C-ZnO 复合物,故在实验中选用葡萄糖作为碳源。

### 3.2 热处理温度对复合材料的影响

将热处理时间固定为 10 min,在马弗炉内,将所得前驱物分别用 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C 进行热处理。热处理结束后观察所得产物的形貌特征,200 °C 时,所得产物只有坩埚壁内壁边的产物变黑,中间为土黄色,前驱物未被碳化;300 °C 时,产物中间仍有小部分为土黄色;400 °C 时样品全部变为黑色;500 °C 时,出现较多白色颗粒;由此可知,400 °C 为制备碳与氧化锌复合材料较适合的热处理温度。

### 3.3 热处理时间对复合材料的影响

将热处理温度固定为 400 °C,将所得前驱物在马弗炉内分别进行 10 min, 20 min, 30 min, 40 min 不同时间的高温热处理,热处理结束后取出冷却,观察所得产物的形貌特征,在热处理时间为 10 min 前驱物碳化完成,20 min, 30 min 和 40 min 时,产物 C-ZnO 复合物的量随热处理时间的延长而明显减少,热处理 10 min 时得到的碳与氧化锌复合材料的产率最高达 96.8%。

### 3.4 XRD 分析

将热处理 10 min 后的产物进行 XRD 表征,由图 1 可看出该样品中含有碳和氧化锌,其中 2 $\theta$  在 16.680 显示的峰为碳特征峰,其余的峰均为氧化锌的特征峰,峰的位置及强度与 JCPDS (36-1451) 标准谱图完全一致。由此可证实本产物为 C 与 ZnO 复合结构材料,通过谢乐公式用 XRD 衍射峰的半峰宽可以计算出 ZnO 粒子粒度大约为 26 nm。

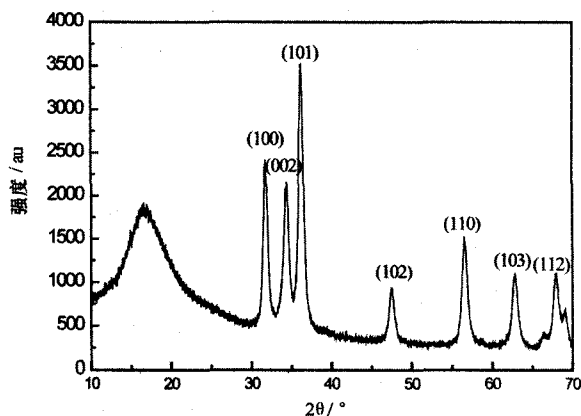


图 1 热处理 10 min 后的产物的 XRD 图

### 3.5 SEM 表征

#### 3.5.1 纯葡萄糖热处理后的产物分析

由图 2 可明显看出,纯净的葡萄糖热处理后的

产物样品表面除少量小的碳碎片外,平整纯净,无其他结构。

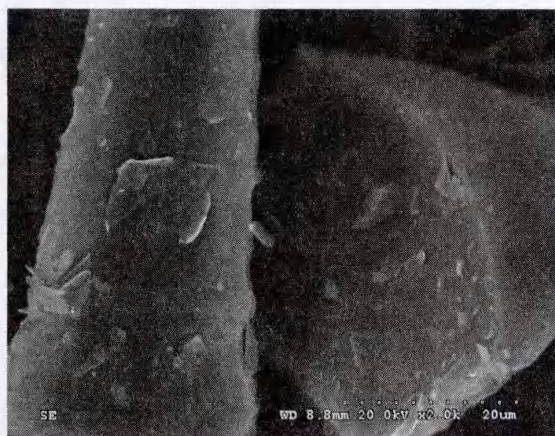


图2 纯葡萄糖燃烧处理后产物的 SEM 图

### 3.5.2 前驱物热处理的产物分析

由图3a可看出,由醋酸锌和葡萄糖体系制成的产物,在热处理10 min后,得到碳与氧化锌的复合材料,在碳表层有圆形结构,氧化锌被包裹于碳中。随着灼烧时间的延长,产物中碳与氧化锌复合材料的量减少,均匀度变差,如图3b所示。

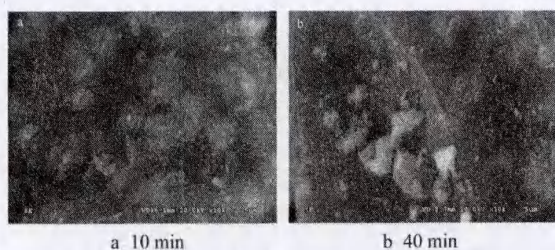


图3 不同热处理时间 C-ZnO 复合物 SEM 图

### 3.5.3 复合材料碳燃尽后样品分析

由图4可知,当打开坩埚盖,将复合材料继续在400 °C高温进行热处理2 h后,使得复合材料中的碳燃尽后,可得到纯净的球状氧化锌颗粒,粒径在80—100 nm 之间。

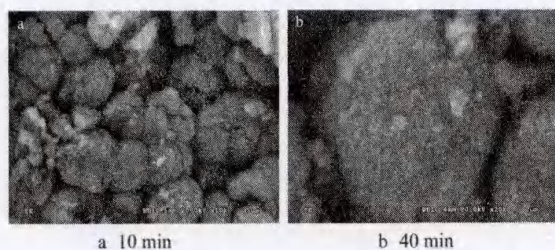


图4 复合材料中碳燃尽后产物的 SEM 图

综上所述,由电镜图对比可知,纯葡萄糖燃烧后的产物为表面平整的无定形碳,而热处理前驱物

10 min 后得到的产物是氧化锌包含于碳中,在碳表层呈现圆形结构的碳与氧化锌的复合材料,打开坩埚盖灼烧完全后得到纯的纳米氧化锌颗粒。

## 4 结论

以醋酸锌与葡萄糖体系为原料,使用行星式球磨法形成前驱物,热处理温度为400 °C,时间为10 min 得到的碳—氧化锌复合纳米材料。如果不加坩埚盖,将复合材料暴露于空气中继续在马弗炉内400 °C下进行热处理,当复合材料中的碳燃尽时,即可得到纯净的球状纳米氧化锌颗粒,粒径在80—100 nm 之间,该方法具有操作简单、形貌可控、产率和纯度高等优点。

### 参考文献:

- [1] 沈茹娟,贾殿赠,梁凯,等. 纳米氧化锌的固相合成及其气敏特性[J]. 无机化学学报, 2000,16(6):906-909.
- [2] 宋维君. 纳米 ZnO 催化剂自然光下光催化降解甲基橙[J]. 山西化工,2012,32(5):1-2.
- [3] Amir H N, Mahdi S, Ali A T, et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nano-particles by solid state chemical reaction method[J]. J Clust Sci, 2013,24: 757-770.
- [4] 马传国,李小明,高良,等. 炭/纳米氧化锌复合物的制备及其介电和吸波性能研究[J]. 化工新型材料, 2011,39(2):107-110.
- [5] 黄豆,杨明,夏娟娟,等. C/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及光催化性能的研究[J]. 武汉轻工大学学报, 2014,33(2):33-36.
- [6] 齐先锋,高迎春,刘成茂,等. 氧化锌/碳复合材料的合成、表征及吸波性能研究[J]. 山东化工,2014,43(4):12-15.
- [7] 冯飞月,陈水扶. 负载纳米氧化锌多孔碳吸附剂的制备及其结构研究[J]. 功能材料, 2006, 37(9).