

低温等离子体技术改性炭材料的研究现状与进展

王雨萱, 陈佳卉, 王慧, 潘志崙, 谭凯文, 吴光前
(南京林业大学 生物与环境学院, 江苏 南京 210000)

[摘 要]介绍了低温等离子体技术的基本概念以及低温等离子体技术改性炭材料表面性质的机理,总结了低温等离子体技术对炭材料表面改性的国内外研究现状和进展,展望了低温等离子体技术改性炭材料表面理化性质领域的发展前景和新的具有潜力的应用领域。

[关键词]等离子; 表面改性; 炭材料

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2019)10-0071-02

The Review of Surface Modification of Carbonaceous Materials by Using Low Temperature Plasma

Wang Yuxuan, Chen Jiahui, Wang Hui, Pan Zhiyu, Tan Kaiwen, Wu Guangqian
(College of Biology and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210000, China)

Abstract: This paper introduces the basic concept of low temperature plasma technology, as well as the modification mechanism of low temperature plasma technology on modifying carbonaceous materials. Then, summarizing the research status and progress in the modification of carbonaceous material's surface properties by low temperature plasma technology at home and abroad. Finally, this paper analyze the development prospect and potential applications of this technology.

Keywords: plasma ; surface modification ; carbon

生物质炭材料具有孔隙结构发达、表面官能团丰富、化学性质稳定、机械强度高、可再生重复利用等优点,在环境污染治理方面显示出诱人的应用前景^[1]。近年来,国内外研究者发现,将炭材料表面进行改性,使之功能化,可以调控炭材料的表面理化性质,提升炭材料在环境领域的应用效果。目前,国内外研究者通常采用的炭材料改性方法有:表面氧化改性、还原改性、负载杂原子和化合物表面结合改性等。在各种改性技术中^[1,3-4],低温等离子体改性具有增大炭材料的比表面积、提高润湿性能、使材料表面形成网状交联结构、在表面引入特定的官能团提高其理化性质、实现对特定物质强化吸附等优势^[2-4],因此得到研究者的广泛关注。

1 低温等离子体改性炭材料技术简介

等离子体技术是 20 世纪 60 年代以来,在多种学科交叉基础上发展形成的一门新兴学科^[5-9]。近十年来,等离子体技术在材料表面改性方面的研究十分活跃^[7-8]。

目前,国内外所采用的低温等离子体发生技术主要以介质阻挡放电(DBD)为主。介质阻挡放电是一种将绝缘介质插入放电空间的气体放电^[10],绝缘阻挡介质可以覆盖在电极上或悬挂于放电空间,当在放电电极间施加一定频率(50 Hz 至几兆 Hz)的足够高的交流电压时,电极间的气体会被击穿,形成时间和空间上随机分布的圆柱状微放电^[7,9](图 1)。当微放电均匀稳定地分布在整个放电空间,就可以获得大量的低温非平衡等离子体。

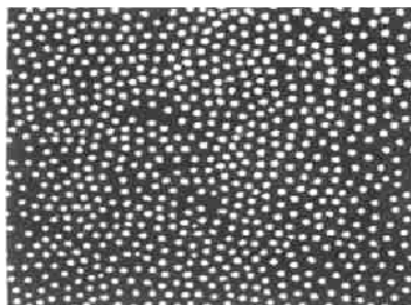


图 1 氮气气氛下 DBD 等离子体微放电的 CCD 照片^[7,9]

Fig 1 The CCD photo of micro-discharge in nitrogen plasma system

2 低温等离子体改性炭材料的原理

低温等离子体改性就是指采用特定的方法改变炭表面的官能团及其周边氛围的构造,使其成为特定吸附过程中的活性点,从

而可以控制其亲水/疏水性能以及与金属或金属氧化物的结合能力^[2-4]。

由于等离子体中含有大量的离子、激发态分子、自由基等多种活性粒子。这些粒子能量的参数范围见表 1^[6]。一般材料(包括炭材料在内)的表面常见化学键的键能^[11]见表 2。对比表 1 和表 2 中的数据可见,等离子体中绝大部分粒子的能量(除离子稍低外)均高于材料中常见化学键的键能。

表 1 低温等离子体粒子能量参数范围^[6]

Tab.1 The energy of various cold plasma particles

粒子类型	电子	亚稳态粒子	离子	紫外/可见
能量/eV	0~20	0~20	0~2	3~40

表 2 炭材料表面代表性化学键的键能^[11]

Tab.2 Bond energy of the representative chemical bonds on carbon surface

化学键	键能/eV	化学键	键能/eV	化学键	键能/eV
H-C	3.2~4.7	C=C	3.3~7.5	C=O	5.5
H-N	2.1~4.7	C≡C	10	N-N	0.4~2.9
H-O	3.4~5.2	C-N	1.2~3.1	O-O	1.6~2.5
C-C	2.6~5.2	C-O	0.95~3.0	O-N	1.0~2.2

这表明,等离子体所产生的各种高能粒子具有破坏炭材料表面旧化学键而形成新键的能力,从而赋予材料表面新的物理和化学特性。

3 国内外在此方面的研究应用进展简介

近十余年来,国内外研究者在低温等离子体改性炭材料方面的研究归纳起来有以下两个方面:

(1)不同气氛和工况参数条件下等离子体改性炭材料的表面理化性质变化特点和规律研究;

(2)以等离子体改性前后的炭材料为对象,研究其对特定物质的吸附特点和变化规律;

张悦等^[12]采用介质阻挡放电低温氧等离子体技术进行活性炭吸附能力的提高实验。结果表明,DBD 等离子体处理后的活性炭表面酚羟基数量降低,从而促进了对苯酚吸附能力的提高,改性后的活性炭最大吸附能力提高 30 %以上。

国际上,Donnet 等^[13]在 1986 年即开展了等离子体处理对活性炭和活性炭纤维表面能的影响研究。Garcia 等^[14]较早开展了氧等离子体改性活性炭表面性质的研究。结果表明,氧等离子体改

[收稿日期] 2019-04-07

[基金项目] 中国博士后科学基金项目(2017M621754);南京林业大学大学生实践创新训练计划项目(2017NFUSPITP384)

[作者简介] 王雨萱(1998-),女,河南信阳人,南京林业大学生物与环境学院环境工程专业本科在读。

性活性炭可以明显的降低活性炭表面的酸性,但是各种不同改性条件下制备的活性炭的表面零电荷点(pH_{PZC})之间的变化并不十分明显。他在研究中发现,氧等离子对活性炭表面的改性仅仅作用于靠近内表面孔隙很浅的深度(几个分子的深度),而无法深入材料的内部。在系统研究的基础上,他对氧等离子体技术改性活性炭技术提出了三个显著的优点:

- (1)改性的样品损耗较小(相对于其他改性方法);
- (2)只发生表面化学性质变化,而基本不引起孔隙结构的变化;
- (3)可以通过改变等离子体气氛,有针对性的对活性炭表面性质进行调控。

Kodama 等^[15]研究了常压介质阻挡放电低温氧等离子体改性活性炭前后的炭表面的零电荷点(pH_{PZC})的变化情况。结果表明,炭表面的零电荷点随着改性条件的不同而变化,在高功率条件下处理得到的炭样,其 pH_{PZC} 降低十分明显,显示出其酸性基团的数量有较多增长。

Park 等^[16]研究了低温等离子体处理活性炭纤维前后对氯化氢的去除性能。实验中采用常压低温等离子体设备。结果表明,改性后的活性炭比表面积轻微降低,但是表面酚羟基和羧基的含量上升十分显著,随着改性时间的延长,对氯化氢的去除效率最高可以提高 300 %。

4 结论

低温等离子体改性炭材料因其独特的理化特性以及选择性吸附等优点得到广泛的应用。如何将现有的研究成果应用到环境净化领域的同时,进行“高效率、低成本”的产业化改良,优化生产工艺,生成一个成熟的“改性炭净化产业链”,是未来工业将要大力发展的方向。

参考文献

- [1]谢贻发,谢贵水,姚庆群,等.我国竹类资源综合利用现状与前景[J].热带农业科学,2004,24(5):46-52.
- [2]Moreno C C, Carrasco M F, Maldonado H F, et al. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content[J]. Carbon, 1998, 36(1-2):145-151.
- [3]王琳,王宝贞,秦晓莹.抑制饮用水中亚硝酸盐形成的研究[J].中国环

境科学,2001,21(1):58-60.

- [4]Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from waste water[J]. Separation and Purification Technology, 2002, 26(2-3):137-146.
- [5]赵青,刘述章,董洪辉.等离子体技术及应用[M].国防工业出版社,2009,180-181.
- [6]弗尔曼 B M, 扎什京 H M. 低温等离子体:等离子体的产生、工艺、问题及前景[M].科学出版社,2011:20-25.
- [7]邱介山.低温等离子体技术在炭材料改性方面的应用[J].新型炭材料,2001,16(3):58-63.
- [8]张近.低温等离子体技术在表面改性中的应用进展[J].材料保护,1999,32(8):20-21.
- [9]贾彩霞.空气 DBD 等离子体对芳纶表面及其增强复合材料界面的改性研究[D].大连理工大学,2012.
- [10]王燕,赵艳辉,白希尧,等. DBD 等离子体及其应用技术的发展[J].自然杂志,2004,24(5):277-280.
- [11]范延臻,王宝贞.活性炭材料表面化学[J].煤炭转化,2000,23(4):26-30.
- [12]张悦. DBD 等离子体改性活性炭及对废炭中苯酚降解的研究[D].大连理工大学,2008.
- [13]Donnet J B, Wang D, Vidal A. Observation of plasma-treated carbon black surfaces by scanning tunnelling microscopy[J]. Carbon, 1994, 32(2):199-206.
- [14]Garcia A B, Martinez-Alonso A, Leon C A, et al. Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment[J]. Fuel, 1998, 77:613-624.
- [15]Kodama S, Hidetoshi S. Estimation of point of zero charge for activated carbon treated with atmosphere pressure non-thermal oxygen plasma[J]. Thin Solid Films, 2007, 506-507:327-330.
- [16]Park S J, Kim B J. Influence of oxygen plasma treatment on hydrogen chloride removal of activated carbon fibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275(2):590-595.

(本文文献格式:王雨萱,陈佳卉,王慧,等.低温等离子体技术改性炭材料的研究现状与进展[J].广东化工,2019,46(10):71-72)

(上接第 68 页)

表 8 方差分析

方差来源	偏差平方和	F 比	P
A	329.558	1.910	<0.05
B	12.826	0.074	<0.05
C	175.372	1.016	<0.05

由表 7、表 8 可以看出, A 水平变化对实验有显著影响, B 和 C 对实验也有影响,但是延长浸提持续时间、进一步增大溶媒量对提取率的增加比例影响较小,经过综合考虑,确定提取条件为 $A_2B_1C_2$ 。使用 8 倍量质量分数为 60 %的乙醇进行浸提,重复浸提 3 次,每次的持续时间均为 1 h。

3.4 正交实验结果的重复验证

表 9 醇提工艺正交实验的验证结果

次野鸢尾黄素		
提取次数	提取液浓度/(mg/mL)	提取率/%
1	0.1588	91.40
2	0.1563	89.96
3	0.1570	90.36

射干中指标性成分次野鸢尾黄素的提取率验证:

按照处方中要求比例,称取桔梗药材 40 克,称取射干、山豆

根、柏子仁药材各 10 克,将上述药材均置于烧瓶中。以 8 倍量质量分数为 60 %的乙醇浸提 3 次,每次持续时间均为 1 h,滤除药渣,获得的提取液定容到 2000 mL。依照供试液配置步骤,检测提取液里次野鸢尾黄素浓度,并算出提取率。

重复实验结果显示,醇提工艺次野鸢尾黄素的提取率都约为 90 %,该结果具有重复性,提示醇提工艺路线及确定参数是适宜的。

4 小结

通过本实验确定了清咽利喉口含片最佳的提取工艺条件,以确保有效成分的充分提取,经过最佳提取条件的验证试验,说明最优提取工艺较为稳定,具有一定的可行性,能够为制剂研发提供重要的科学依据。

参考文献

- [1]金菊利咽口含片治疗急性咽炎[J].长春中医药大学学报,2016(8):806-807.
- [2]国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[S].北京:化学工业出版社,2015:221.
- [3]国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[S].北京:化学工业出版社,2015:285.

(本文文献格式:易润青,张小薇.清咽利喉口含片的制备工艺研究[J].广东化工,2019,46(10):67-68)