

低温氧等离子对炭黑 VXC-72 结构和性能的影响

苏薇薇¹ 李英琳^{2*} 徐 磊¹

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300387;2.齐鲁工业大学艺术学院,济南 250353)

摘 要 采用低温等离子技术,通过不同的氧等离子处理时间,制备得到不同的炭黑 VXC-72。利用场发射扫描电镜对 VXC-72 研磨前后的表面形貌进行表征,结果表明研磨后的 VXC-72 团聚更加严重。采用物理化学吸附仪对 VXC-72 的比表面积和孔体积进行测量,结果发现研磨后的 VXC-72 比表面积降低了 57.76%。然而等离子处理后,不仅 VXC-72 的比表面积得到一定的改善,其表面的氧含量也得到有效提升。最后利用四探针法对样品的导电性进行分析,发现氧等离子处理时间越长,电阻率越小。

关键词 VXC-72,氧等离子,比表面积,孔体积

Influence of oxygen plasma treatment on structure and performance of VXC-72 electrocatalyst

Su Weiwei¹ Li Yinglin² Xu Lei¹

(1.School of Textiles,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;
2.School of Art,Qilu University of Technology,Jinan 250353)

Abstract After being grinded, the functionalized VXC-72 was prepared using oxygen plasma treatment technology under different treatment time. The morphology of VXC-72 was characterized by the field emission scanning electron microscopy (SEM) and the results showed that the grinded VXC-72 had serious agglomeration. Nitrogen adsorption and desorption isotherm were measured by surface area and pore size analyzer. The results revealed that the specific surface area of grinded VXC-72 was decreased by 57.76%, while oxygen plasma treatment efficiently improved the specific surface area and the oxygen content of VXC-72. By four-point probe method, the resistivity of VXC-72 increased with the treatment time.

Key words VXC-72, oxygen plasma treatment, BET, pore volume

炭黑是现代国民经济中不可缺少的化工原料之一,在橡胶、塑料、油墨、涂料和化纤等行业发挥着极其重要的作用^[1]。除此以外,由于具有多孔性、价格低廉、导电性高和易加工等特点,纳米炭黑被广泛应用于空气电池中,作为电极的主体或者催化剂的载体^[2]。纳米级炭黑是电极制备过程中构筑微孔层的重要材料,对制备高性能的气体扩散电极显得尤为重要^[3]。目前,常见的炭黑有 Ketjen black EC600JD、Super P、Ketjen black EC300JD、Denka black、Ensaco 250G 和 Vulcan XC-72 (VXC-72) 等^[4]。其中 VXC-72 是最常用的纳米炭黑之一。但是炭黑比表面积很大,粒子间团聚倾向严重,一定程度上限制了其的应用范围。炭黑作为锂-空气电池

(Li-air) 的空气电极,在制备过程中会遇到研磨环节^[5-6],这将加剧炭黑团聚。为此,人们对炭黑进行了表面物理和化学改性,如表面活性剂吸附处理法、偶联剂处理法、表面接枝改性法^[7]等,一些处理过程复杂,还会产生一定量的污染物,对环境造成不利的影响。研究表明,低温等离子体处理是一种清洁生产工艺,不会对环境造成污染,可以选择不同的气氛,对物体表面进行刻蚀或修饰各种官能团^[8],赋予炭黑新的性能。目前,国内外对织物或其他固体物质的等离子体表面改性的研究很多,但对炭黑 VXC-72 等离子体表面改性的研究还较少见。

本研究首先用扫描电镜观察对比研磨前后 VXC-72 的微观表面形貌,其次采用低温氧等离子

基金项目:国家自然科学基金(51303131);天津市应用基础与前沿技术计划重点项目(15JCZDJC38400)

作者简介:苏薇薇(1992-),女,硕士研究生,主要从事碳材料的合成与应用研究。

联系人:李英琳(1967-),男,副教授,主要从事智能服装的研究。

体技术处理 VXC-72 表面,并结合 X 射线电子能谱仪、物理化学吸附仪和电阻率测试仪,研究不同的处理时间对研磨后的 VXC-72 表面官能团、比表面积、孔隙结构和导电性的影响。

1 实验部分

1.1 材料与设备

VXC-72(粒径 30nm),美国 Cabot 公司。

等离子去胶机(PR3 型),北京创世威纳科技有限公司;电子天平(T-1000 型),常熟双杰测试仪器厂;超声波清洗器(CQX25-06 型),上海必能信超声波有限公司;场发射扫描电镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;全自动物理化学吸附仪(Aotosorb-IQ 型),美国康塔仪器有限公司;X 射线光电子能谱分析仪(XPS,K-Sepna 型),美国赛默飞世尔科技公司;半导体粉末电阻率测试仪(ST-2722 型),苏州晶格电子有限公司。

1.2 实验方法

首先将 VXC-72 用玛瑙研磨 30min 至研磨均匀,然后通过低温氧等离子体放电对其进行表面处理和修饰,实验共分为 4 组,处理时间分别为 0、5、10 和 15min,处理功率保持不变为 200W。图 1 为等离子体去胶机的工作原理图。如图所示,具有化学活性的等离子体通常是通过加压后由介质气体放电产生,它不仅含有电子和离子,还含有大量的活性自由基,这些活性基团沉积到样品表面,并与样品相互结合^[9]。

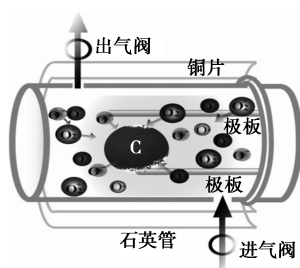


图 1 等离子体去胶机工作原理

具体步骤如下:

(1)将 500mg VXC-72 置于等离子体去胶机的石英腔内。

(2)通入介质气体氧气,保持通气 5min,抽真空;结束后再次通入氧气,以达到完全排出石英腔内杂质气体的目的。

(3)打开电源,调整好功率,对样品进行氧等离子体处理,同时开始计时。

(4)反应结束后,缓慢拧开进气旋钮,防止突然

进入的气体将纳米炭黑从容器中吹落。将反应后的炭黑粉末迅速收进容器瓶,保存在干燥器中,防止其与空气中的其他气体发生反应。

(5)改变处理时间,重复实验。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 2 为 VXC-72 的 SEM 图。由图 2(a)可见,未做任何处理的纳米炭黑,可以清晰地看出团聚的颗粒,粒径普遍在 200~500nm 之间。这是由于 VXC-72 颗粒本身非常小,分子之间存在较强的范德华力。对比未研磨的 VXC-72,图 2(b)中经过研磨过的炭黑则突出表现为块状,块状周围仅存在部分颗粒。这是由于在研磨过程中,颗粒和颗粒之间经过挤压,团聚现象加剧,彼此之间逐渐粘结在一起,失去原来的形貌特征。这一现象导致 VXC-72 体积增大,孔隙减少,比表面积减少。这些不利于空气电极中氧气的扩散和电池充放电过程中产物 Li_2O_2 的产生和分解^[10]。

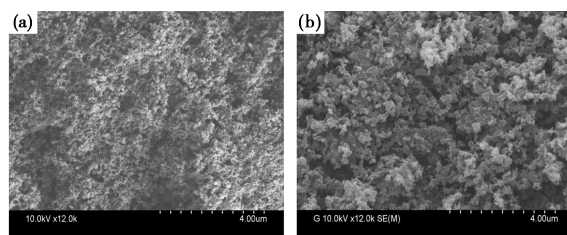


图 2 VXC-72 研磨前(a)和研磨后(b)的 SEM 图

2.2 氧等离子处理对 VXC-72 比表面积的影响

对研磨后的炭黑 VXC-72 进行氧等离子处理,比较不同处理时间对其比表面积的影响。比表面积采用氮气吸脱附曲线 BET 方法,孔径采用 BJH 方法。在样品放入物理吸附仪测试之前,先预处理加热到 300℃,保持 6h。

图 3 为 VXC-72 研磨前后的氮气脱吸附曲线,VXC-72 经不同处理时间后的比表面积及孔径大小见表 1。由图可知,低压端(0.0~0.1)曲线表现出样品表面与氮气有较强的吸脱附作用,具有微孔;相比中压端,高压端(0.9~1.0)的曲线上扬,证明未研磨的样品 r(0min)粒子出现团聚。但是研磨后的样品 a(0min)粒子在压力作用下形成块状,不再表现出此特征。由表 1 可知,r(0min)的比表面积为 229.821m²/g,而 a(0min)的比表面严重降低了 57.76%。这也印证了 SEM 中的发现。孔体积的变化也比较明显,原来的 1.752cc/g 经研磨后仅剩

0.3671cc/g,这也间接说明了比表面积减少的原因。而等离子处理可以改变样品的比表面积,这是因为等离子体除了能对材料表面改性外,还能产生刻蚀的效果,微观上体现在孔体积和孔径的变化,如处理 5min 后,VXC-72 的孔体积从 0.3671cc/g 扩大到 0.4056cc/g,孔半径也相应从 1.5272nm 增大到 1.7042nm,同时也伴随着表面形貌的变化,表面变得粗糙,比表面积有所增加,当处理时间为 10min 时,VXC-72 的比表面积达到最大,由原来的 $97.078\text{m}^2/\text{g}$ 提高到 $116.906\text{m}^2/\text{g}$ 。由图 3 还可以看出,处理时间延长到 15min,炭黑的比表面积反而变小。这可能是由于过度刻蚀,造成表面粗糙度出现下降的情况^[11]。

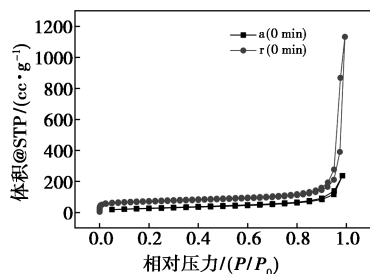


图 3 VXC-72 研磨前后的氮气脱吸附等温线图

表 1 VXC-72 不同处理时间的比表面积及孔径大小

样品编号	处理时间/ min	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔半径/ nm
r(0min)	0	229.821	1.7520	1.5680
a(0min)	0	97.078	0.3671	1.5272
b(5min)	5	100.705	0.4056	1.7042
c(10min)	10	116.906	0.3700	1.7033
d(15min)	15	102.004	0.3598	1.7041

2.3 XPS 分析

VXC-72 氧等离子处理 10min 后和处理前的 XPS 能谱图见图 4。由图可知,a(0min)表面只有少数的含氧官能团。经过 10min 氧等离子处理,b(10min)的 XPS 特征峰得到显著提高,这说明 VXC-72 接枝了部分含氧基团,这一结果在前人的文献中得到验证^[12]。具体原因是,等离子体作为一种高度激发状态下的不稳定气体,包括各种离子、激发态分子、自由基和光子等。在加压的条件下,这些粒子通过辐射和碰撞作用于样品表面,使其表面活化增强,产生自由基,继而与碳原子相互结合,生成含氧官能团,如羟基和羧基。这些 VXC-72 表面接枝的含氧官能团,能够在水中形成稳定的溶剂化层,

同时能跟溶剂中的阳离子形成双电层结构,这种结构产生的排斥力可以阻碍炭黑颗粒间的碰撞凝聚,从而有效改善其在有机溶剂中的分散性能^[13-14]。

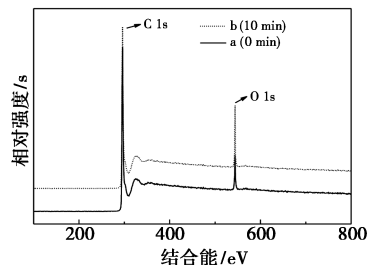


图 4 氧等离子处理前后 XPS 能谱图

2.4 氧等离子处理对 VXC-72 导电性的影响

针对不同处理时间得到的 VXC-72,采用四探针法对样品的导电性进行分析。半导体粉末电阻率测试仪(ST2722 型)的原理是通过压力施加检测和电阻率测试,得到 VXC-72 粉末“电阻率-压强”散点图,结果见图 5。由图可知,随着压强的增大,电阻率越来越小,电导率越来越大。图 6 为对应样品的平均电阻率。由图可知,a(0min)的电阻率为 $0.0670\Omega \cdot \text{cm}$,而 d(15min)则仅为 $0.0145\Omega \cdot \text{cm}$;处理时间越长,电阻率越小。这说明氧等离子处理可以在一定程度上提高 VXC-72 的导电性。

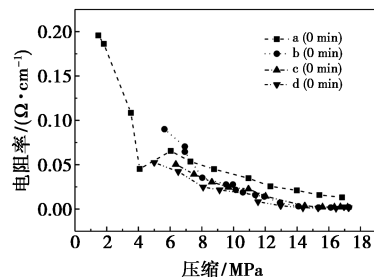


图 5 不同处理时间后 VXC-72 的“电阻率-压强”散点图

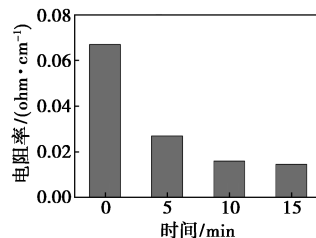


图 6 不同处理时间对 VXC-72 平均电阻率的影响

3 结论

(1)研磨对 VXC-72 的表面结构产生较大影响,比表面积降低 57.76%。

(2)在一定范围内,延长处理时间可以提升氧等离子对 VXC-72 的表面刻蚀,当处理时间为 10min

时, VXC-72 的比表面积达到最大, 由原来的 $97.078\text{m}^2/\text{g}$ 提高到 $116.906\text{m}^2/\text{g}$ 。

(3) XPS 结果显示氧等离子处理可以有效接枝含氧官能团, 改善 VXC-72 在有机溶剂中的分散性能。

(4) 氧等离子处理后的 VXC-72 的导电性得到显著提高。

参考文献

- [1] 胡炳环, 林金火, 黄鹏飞, 等. 复印墨粉色素炭黑的研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(3): 56-62.
- [2] 吕艳卓, 徐岩, 陆天虹. 碳黑预处理对 Pt/C 催化剂对甲醇氧化电催化活性的影响[J]. 化学学报, 2007, 65(16): 1583-1587.
- [3] Tran C, Yang X Q, Qu D Y. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity[J]. J Power Sources, 2010, 195(7): 2057-2063.
- [4] Park C K, Park S B, Lee S Y, et al. Electrochemical performances of lithium-air cell with carbon materials[J]. Bull Korean Chem Soc, 2010, 31(11): 3221-3224.
- [5] Su W, Wang W, Li Y, et al. Fabrication of antimony-doped tin oxide/carbon black composite with oxygen plasma treatment for lithium-air batteries[J]. Mater Letters, 2016, 180: 203-206.
- [6] Cheng H, Scott K. Carbon-supported manganese oxide nano-

catalysts for rechargeable lithium-air batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 1370-1374.

- [7] Tebbe M J, Jensen C B, Spitzer W A, et al. The effects of antirrhino and enteroviral vinylacetylene benzimidazoles on cytochrome P450 function and hepatic porphyrin levels in mice[J]. Antiviral Research, 1999, 42(1): 25-33.
- [8] Du H, Wang J, Yao P, et al. Preparation of modified MWCNTs-doped PAN nanorods by oxygen plasma and their ammonia-sensing properties[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(9): 3597-3604.
- [9] 戴忠玲, 毛明, 王友年. 等离子体刻蚀工艺的物理基础[J]. 物理, 2006, 35(8): 693-698.
- [10] Ding N, Chien S W, Hor T, et al. Influence of carbon pore size on the discharge capacity of Li-O₂ batteries[J]. J Mater Chem, 2014, 2(31): 12433-12441.
- [11] 吴俊, 马志斌, 沈武林, 等. CVD 金刚石中的氮对等离子体刻蚀的影响[J]. 物理学报, 2013, 62(7): 075202.
- [12] Yu L H, Wang R, Xu L. Preparation of acylamino copper phthalocyanine modified multiwalled carbon nanotubes thin films with oxygen plasma treatment[J]. Mater Letters, 2016, 164: 282-285.
- [13] 唐昆. 原料炭黑性能对水基墨中自分散性炭黑特性的影响[J]. 炭黑译丛, 2005(1): 12-17.
- [14] 曹淑华, 董志军, 沈丽, 等. 氧等离子体处理炭黑及其在水分散性[J]. 东华大学学报, 2009, 35(2): 186-193.

收稿日期: 2016-07-30

修稿日期: 2016-09-19

(上接第 172 页)

- [7] Wang Q, Shi W F. Synthesis and thermal decomposition of a novel hyperbranched polyphosphate ester used for flame retardant systems[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6): 1289-1294.
- [8] Wen P, Wang X, Wang B, et al. One-pot synthesis of a novel triazine-based hyperbranched charring foaming agent and its enhancement on flame retardancy and water resistance of polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 110(110): 165-174.
- [9] Becerril H A, Mao J, Liu Z, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. ACS Nano, 2008, 2(3): 463-470.
- [10] Zhang W C, Li X M, Yang R J. Study on flame retardancy of TGDDM epoxy resins loaded with DOPO-POSS compound and OPS/DOPO mixture[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 99(1): 118-126.
- [11] Dante R C, Martín-Ramos P, Sánchez-Arévalo F M, et al. Synthesis of crumpled nanosheets of polymeric carbon nitride from melamine cyanurate[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, 201(10): 153-163.
- [12] Dong L P, Deng C, Li R M, et al. Poly(piperazinyl phosphamide): a novel highly-efficient charring agent for an EVA/APP intumescent flame retardant system[J]. RSC Advances,

2016, 6(36): 30436-30444.

- [13] Takagi K, Hattori T, Kunisada H, et al. Triazine dendrimers by divergent and convergent methods[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2015, 38(24): 4385-4395.
- [14] Hawker C J, Lee R, Frechet J M J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(12): 4583-4588.
- [15] Bourbigot S, Bras M L, Duquesne S, et al. Recent advances for intumescent polymers[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(6): 499-511.
- [16] Guo Y, Bao C, Song L, et al. In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxyresin and comparison study of on-the-flame behavior[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(13): 7772-7783.
- [17] Song L, He Q, Hu Y, et al. Study on thermal degradation and combustion behaviors of PC/POSS hybrids[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(3): 627-639.
- [18] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer[J]. Polymer, 2010, 51(11): 2435-2445.

收稿日期: 2017-01-18

修稿日期: 2018-03-01