オゾン酸化処理カーボンブラックの特性分析

Characterization of Ozone Surface Oxidized Carbon Black Particles

久 英之^a, 中野 正典^a, 瓦家 正英^a, 神谷 秀博^b

Hideyuki Hisashi, Masanori Nakano, Masahide Kawaraya, Hidehiro Kamiya

Received 30 September 2009; Accepted 5 November 2009

Some kinds of surface oxidized carbon black (CB) particles were prepared by ozone treatment system with different reaction time. The morphological damages on CB, for examples, porous or oxidized amorphous phase structure, were generally formed by other oxidation method, such as acid treatment. Such damages on CB surface after ozone oxidation were not generated by STEM observation. The amount of generated functional group by surface oxidation on CB was determined by the vacuum pyrolysis and TG/MS (thermo-gravimetric and mass spectrometry). The amount of CO from -OH groups and CO₂ from -COOH groups during vacuum pyrolysis from surface treated CB increased in proportional to ozone oxidation time. Furthermore, NO and SO₂ functional groups on ozone oxidized CB surface were discovered by using TG/MS method. The amount of each functional group increased with increase of ozone oxidizing time, it seems that such functional groups were produced by the reaction with during ozone treatment. TG/MS is useful method for detecting the various functional groups of CB.

Keywords: Carbon black, Ozone oxidation, Surface treatment, TG/MS, Vacuum pyrolysis

1. 緒 言

カーボンブラック（以下 CB）の主成分は炭素であるが、特に表面には水素や酸素、硫黄等からなる官能基に由来する化学反応性部位が存在する。表面に存在する酸素官能基の種類に関する定性的な観察は、Smith¹⁾ らによって行なわれ、酸素官能基の構造モデルを提唱したのは Boehm²⁾ である。その他にも Donnet³⁾ や Boehm⁴⁾ らが1960～1970年代に意欲的に研究した総説もあるが、少ない処理条件での粒子形態の変化や官能基の生成形態に関してのみ論じられている。CB 表面に関する研究は完結したとの見解もあり、こ

こ20年以上具体的な研究報告は、フラーレン、カーボンナノチューブなど新規炭素系材料に比べ非常に少ない⁵⁾。一方 CB は、現在においてもタイヤや塗料、インク、トナーさらに各種の導電材等として世界で年間約900万トン使用されている素材であり、新しい機能を掘り起こすためにも各用途の性能に影響する粒子表面官能基の更なる CB 研究は必要となっている。そこで本研究では、酸化剤としてオゾンを用い表面酸化処理度の異なる5種類の CB サンプルを試作し、粒子形態や表面酸素官能基の生成状態を検討した。併せて、表面官能基の定量を熱量測定装置 (TG) と質量分析装置 (MS) とを組み合わせた複合システムで評価解析し、オゾン処理時間が表面官能基の生成状態に及ぼす影響を検討した。

2. 実 験

2. 1 カーボンブラック試料

本実験には、オイルファーネス法によるカラー用 CB を用い、酸化処理としてオゾン乾式法を採用した。内径 0.6m、長さ 1.5m の SUS 製ドラムの中に100℃

a 御国色素株式会社 技術研究所
(〒671-0234 兵庫県姫路市御国野町国分寺101)
TEL 079-252-3297
Mikuni Color Co., Ltd.
(101 Kokubunji Mikunino-cho, Himeji, Hyogo 671-0234, Japan)
b 東京農工大学大学院 共生科学技術研究院
(〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)
TEL 042-388-7411
Tokyo University of Agriculture and Technology
(2-24-16, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)

Table 1 Characteristic of ozone-oxidized samples

		R.M.	A	B	C	D
Absorption of DBP	m l/100g	46	48	52	53	58
N ₂ specific surface area	m ² /g	55	55	56	57	57
Transmittance in toluene	%	94	99	100	100	100
pH	—	9.3	3.7	2.6	2.2	2.1
Volatile portions (950°C)	%	0.7	1.0	2.3	3.7	4.8

で乾燥した CB を 10 kg 投入し、40 rpm で回転させながら乾燥空気で希釈した 5000 ppm のオゾンを 20 l/min の速度で流し処理した。処理時間として 0 h, 6 h, 12 h, 24 h, 42 h の 5 水準を採用した。酸化処理した CB の一般的特性を **Table 1** に示す。酸化処理をしていないサンプルは R.M. とし、処理時間の短い方から、Sample A～Sample D と表記した。DBP 吸収量、pH、比表面積は、それぞれ JIS K6217, JIS K6219, JIS K6217 に従い計測した。また、粒子のオゾン処理による形態変化を走査型電子顕微鏡（STEM（日立ハイテック））にて観察した。

2. 2 官能基の定量

本研究では、処理後の CB の表面状態の分析方法として、従来から一般的評価法として用いられる、選択的中和法、真空熱分解法と研究例の少ない TG/MS 法の比較を行なった。

2. 2. 1 選択的中和法⁴⁾

選択的中和法とは、CB 表面に存在する酸性官能基の解離定数が官能基によって異なることを利用し、強塩基で中和することで CB 表面の官能基を定量する方法である。

カルボニル基の定量には 0.01 mol/l の NaOC₂H₅、フェノール性水酸基の場合には 0.01 mol/l の NaOH、ラク톤は 0.01 mol/l Na₂CO₃、カルボキシル基は 0.01 mol/l の NaHCO₃ をそれぞれ用いて 24 時間反応させた後に、アルカリスラリー液中の CB を濾過と遠心分離で除去し残存分を塩酸で滴定した。その結果と上記各試薬の消費量から酸性官能基量を算出した。

2. 2. 2 真空熱分解法

Barton⁶⁾ らの研究に基づき、乾燥させた CB を耐熱性試験管に入れ、10⁻² mmHg まで減圧後、電気炉により 1000°C で 30 分間保持加熱し、脱離したガスをガスクロマトグラフィーにより CB 表面の吸着成分（CO₂, CO）を定量した。

2. 2. 3 TG/MS 法

近年、TG/MS 方式によりコンクリートや半導体の

ガス分析を実施した例⁷⁾ はあるが、CB の分析に応用した例は少ない。CB を加熱することにより発生するガスは微量であるため、MS 本体を高真空に維持し検出感度を上げる必要があった。高真空を保つには TG と MS をつなぐキャピラリーチューブの内径を細くすることが必須であるが、細くするとサンプルガスがチューブ内に凝縮しガスが検出できないという問題があった。そこで、以下の点を改良し、CB からの脱離ガスの高精度な定量分析を可能とした。

①TG 部分を煙突型にしてガスを効率的に MS へ誘導出来るようにした。

②MS 本体内に低真空のインレット部を設けることにより、キャピラリーチューブ径を大きくした。

③MS 側に特殊なフィルターを取り付け、イオン源にサンプルガスを導入するという特殊フィルタースピリット方式を採用した。

試料となる CB、20 mg をセットした TG 内部を He で置換し不活性雰囲気とする。その後、100°C で 1 時間試料を乾燥することで CB 中に含有される水分を除去し、最終的に 20°C/min の速度で CB を 1400°C まで加熱、温度上昇に伴って発生する脱離ガスを MS（Mass Spectrometer）により定量分析した。

3. 結果と考察

3. 1 粒子径と比表面積

Table 1 に示すように、オゾン処理時間を変化させても各サンプルの比表面積の変化は見られなかった。長時間の酸化処理品 D の STEM 観察を行った結果を **Fig. 1** に示す。酸化処理による CB 粒子形態の変化はなく、原料 CB（Raw Material）の形態とほとんど同様であることが分る。硝酸酸化処理による Donnet⁸⁾ らの結果では、CB 粒子の無定形炭素部分が選択的に酸化され細孔が形成されることが報告されている。今回の乾式オゾン処理は、比表面積が増加していないため細孔などマクロなダメージが生じていないこと、CB 粒子表面に酸性官能基を生成させる反応に留まっ

Fig. 1 STEM images of the raw material and the ozone-treated CB (Sample D)

ていることが推察される。

3. 2 官能基の定量

3. 2. 1 選択的中和法

選択的中和法による官能基の測定結果を **Table 2** に示す。原料である CB (R.M.) と酸化処理時間が最も短いサンプル A は測定時に加えたアルカリ液と CB の分離が可能であり、官能基の測定も実施できたが、酸化処理度の高い B~D のサンプルは、親水性が向上し、アルカリ水溶液中で、非常に安定なサスペンションを形成するため、液と CB の分離が困難で、官能基の測定が出来なかった。官能基の測定が出来た原料とサンプル A を比較すると、オゾン酸化処理によって -OH、-OCO、-COOH いずれも増加している。また、本方式はオゾン酸化処理により親水性の向上した CB の官能基測定としては適さないことが確認された。

Table 2 Amount of functional groups by means of the selective neutralization method

Functional groups	R.M.	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
R=O (meq/100g)	0.0	0.0	Impossibility of isolation		
R-OH (meq/100g)	0.3	0.9			
R-OCO (meq/100g)	0.3	1.1			
R-COOH (meq/100g)	0.0	1.4

Fig. 2 Relation between the volatile portions and CO₂, CO contents of CB by the vacuum pyrolysis at 1000°C

3. 2. 2 真空熱分解法

真空熱分解法による脱離ガス組成とその定量結果を **Table 3** に示す。また、本方法で測定した揮発分量と酸性官能基量の関係を **Fig. 2** に示す。CO₂ と全 O 量（酸素原子総和量）はオゾン酸化処理の進行したサンプルほど増加しているが、CO は揮発分が約 2% 程度のサンプルで飽和に達している。さらに、**Fig. 3** の揮発分と酸性官能基量の対原料増加率とのプロットから、オゾン酸化処理 CB において、CO より CO₂ の脱離量

Fig. 3 Relation between the volatile portions and increasing rates to the raw material by the vacuum pyrolysis at 1000°C

Table 3 Kinds and amount of adsorbed gases by vacuum pyrolysis

	R.M.	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
H ₂ (mg/g)	0.12	0.09	0.05	0.05	0.07
CO (mg/g)	2.80	4.81	10.93	16.35	24.98
CO ₂ (mg/g)	0.70	2.45	8.71	15.40	27.34
CH ₄ (mg/g)	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Total of O (mg/g)	2.11	4.53	12.58	20.54	34.16
CO/CO ₂ —	4.0	2.0	1.3	1.1	0.9
Volatile portions at 1000°C (%)	0.36	0.74	1.97	3.18	5.24

Table 4 Composition of desorbed gases by means of TG/MS

Sample name	CO ₂	CO	H ₂	SO ₂	NO	O ₂	H ₂ O
R.M.	1.31	4.75	9.00	0.05	0.10	3.67	13.30
Sample A	2.02	6.58	7.16	0.05	0.10	5.23	9.00
Sample B	4.50	8.25	6.71	0.08	0.18	7.98	9.87
Sample C	6.51	9.73	7.47	0.11	0.23	10.29	11.40
Sample D	7.53	11.30	6.61	0.13	0.35	11.93	10.06

($\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{s/g}$)

が著しく多いことが判った。

Barton⁹⁾らの真空熱分解法を用いた研究によると、1000°Cまでの真空熱分解によってCO₂とCOがCBの表面官能基から脱離するが、CO₂はカルボキシル基あるいはラクトンから、COはフェノール性水酸基とキノンから発生していると結論づけている。したがって、本研究で用いたオゾン処理CBはCO₂の脱離量が多いことから、カルボキシル基やラクトンを表面に多く有するCBであることが推測される。

しかしながら、真空熱分解法では正確な測定をするため発生ガスの分離が煩雑であり、また、各温度での発生ガス分析をする場合、測定時間が非常に長くなる欠点を有する。そこで本報では、真空熱分解法に併せて、TG/MSにより短時間で簡便かつ高精度な測定を試みた。

3. 2. 3 TG/MS 法

(1) 官能基の脱離状態

Fig. 4に、脱離ガスの脱離温度と脱離ガス分布との関係を示した。また、Table 4に得られたマスピーク面積をCBサンプル量で割り算出した脱離ガス相対比較値を示した。CO₂は約100°Cから脱離が始まり、200°C近傍にピークを形成し約800°Cで終了している。COは約200°Cから脱離が始まり600°Cでピークを示し、約

Fig. 4 Distribution chart of desorbed gases and the temperature by means of TG/MS. CO*: the fragment peak of CO₂

1100°Cで脱離が終了している。CO₂ピークの下部に現れるCOピークはCO₂のフラグメント成分と考えられる。H₂は約800°Cから脱離が始まり1200°C付近でピークを迎えているものの今回条件の最高温度1400°Cでも全てのH₂が脱離することはなかった。これらの脱離挙動は、過去の検討結果⁹⁾とおおむね同じ挙動であったが、今回TG/MS法により、真空熱分解法では観察できなかったSO₂とNOがCB表面に存在し100°C～400°Cで脱離していることが確認できた。

Fig. 5 Relation between CO₂ amounts by the vacuum pyrolysis and by TG/MS

(2) CO₂ と CO の発生量

CO₂ と CO の発生量について、真空熱分解法の値を比較した結果を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。両者は比較的相関していることが分かるが、TG/MS ではオゾン酸化処理を強めても CO₂ と CO 量は直線的に増加せず、真空熱分解法との間に 1 対 1 の関係は得られなかった。この原因は、CB に加える熱量の差であると推察している。真空熱分解法が 1000℃ に維持した状態で 30 分間加熱、脱離するのに対して、TG/MS 法は 20℃/min のスピードで昇温していくため、CO₂ や CO の脱離に必要な熱量（温度×時間）が不足していることに起因しているのではないかと考えられる。Fig. 7 は、TG/MS 法で 1400℃ まで昇温した場合の揮発分と CO、CO₂ 発生量の対原料増加率を示したものであり、Fig. 3 に示した真空熱分解法の場合と同様な傾向にあることが分った。

(3) H₂ 発生量

H₂ は CB 粒子の表面および粒子内部に存在しており、表面に存在する H₂ は化学的に活性である。Fig. 8 に、1400℃ における CB の揮発分量と脱離 H₂ との

Fig. 6 Relation between CO amounts by the vacuum pyrolysis and by TG/MS

Fig. 7 Relationship between the volatile portions and increasing ratio of CO₂ and CO by TG/MS

関係を示した。オゾン酸化品は未処理品と比較して脱離 H₂ 量がやや減少しているものの、処理した CB 間にはほとんど差がなかった。オゾン処理により H₂ が減少したのは、CB 表面に存在していた H₂ が酸性官能基と反応し食われたためと考えられるが、Rivin¹⁰⁾ が行ったオゾン酸化処理以外の各種酸化処理による脱離 H₂ 量の減少変化ほどには大きくなかった。このことから、今回のオゾン酸化処理は、CB 表面のみを効果的に酸化させていると考えられるが、今後の詳細な検討が必要である。

今回、TG/MS による CB の SO₂、NO 定量評価に初めて成功した。オゾン酸化時間が長くなるほど SO₂、NO 量も増加することが分り、その結果は過去の研究^{11,12)} と関連性のある測定結果であった。今回の結果から、CB 表面の官能基のオゾン処理に伴う表面酸化過程で、CB 構造内にあるチオフェンなどの有機硫黄化合物中の硫黄、ポリサルファイドコンプレックスとして粒子表面に存在する硫黄、あるいはピリジンのような有機窒素化合物中の窒素が脱離しやすい構造に変

Fig. 8 Relationship between the volatile portions and H₂ amounts by TG/MS

化したため、SO₂、NO が生成したと考えられる。今後、より詳細な検討をすすめることで、CO、CO₂、H₂ 以外の CB 表面官能基に関する解明も可能であると考えられる。

4. 結 論

以上の研究で得られた知見をまとめると以下のようになる。

- 1) 乾式オゾン酸化処理は CB の粒子形態に変化を与えず、他の酸化法で生成する細孔等マクロな損傷も形成しない。
- 2) 真空熱分解法による官能基の定量によって、オゾ

ン酸化による CO と CO₂ の増加が確認できた。特に、処理時間の増加に伴う酸化の進行に伴って、CO₂ 量が増えることも判明した。

- 3) TG/MS を用いた CB の表面官能基の定量評価として、真空熱分解法と CO、CO₂、H₂ については同様の結果が得られた。しかしながら、両者は完全に一致あるいは 1 対 1 の相関関係にないことから、表面官能基の定量方法に関する詳細な検討が引き続き必要である。
- 4) TG/MS 法によって、NO と SO₂ 官能基が定量できた。また、これらの官能基はオゾン酸化の処理が進行するのに伴って増加することも確認できた。

References

- 1) Donnet, J. B. and A. Voet : “Carbon Black”, p. 116, Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1976)
- 2) Boehm, H. P. : “Functional groups on the surface of solids”, *Angew. Chem.*, **78**, 617-628 (1966)
- 3) Donnet, J. B. : “Chemical reactivity of carbons”, *Carbon*, **6**, 161-176 (1968)
- 4) Boehm, H. P. : “Chemical Identification of Surface Groups”, *Advan. Catalysis*, **16**, 179-274 (1966)
- 5) Takagi, H. : “Analysis of surface structure of carbon materials by using temperature-programmed desorption method”, *Tanso*, **237**, 67-71 (2009)
- 6) Barton, D. G. and B. H. Harrison : “Surface study of carbon : Acidic oxides on Spheron 6”, *Carbon*, **11**, 649-654 (1973)
- 7) Ozawa, T. and H. Yoshida : “Saishin Netsubunnseki”, Kodansha Scientific, p. 32 (2005)
- 8) Donnet, J. B. and A. Voet : “Carbon Black”, p. 88, Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1976)
- 9) Hisashi, H. : “Carbonblack Binran (3rd Edition)”, Carbon Black Association, Japan, p. 11 (1995)
- 10) Rivin, D. : “Surface Properties of Carbon”, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 307-343 (1971)
- 11) Donnet, J. B. and A. Voet : “Carbon Black”, p. 128, Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1976)
- 12) Hisashi, H. Tokkyokukai Syouwa 58-176248 (1983)