コロナ放電によるカーボンブラックの 化学修飾と水中分散処理 伊藤 誠治*,吉田 恵一郎*.¹,見市 知昭 (2021年12月16日受付:2022年3月7日受理) Chemical Modification and Dispersion Treatment of

Carbon Black in Water Using Corona Discharge Seiji ITO^{*}, Keiichiro YOSHIDA^{*,1} and Tomoaki MIICHI^{*}

(Received December 16, 2021; Accepted March 7, 2022)

Hydrophilization of carbon black (CB) was tried out based on the water treatment technique that utilizes reactive oxygen species generated by corona discharge plasma. Carbon black has been used as a pigment and as a reinforcing material for rubber, but it needs to be dispersed in the media in those usages. In this study, carbon black was added to water solutions of pH 2.5 and 7.5 and subjected to corona discharge treatment with oxygen inflows. The extent of the dispersion of carbon black particles in water was evaluated with the variation in visible light absorbance of the solutions. In addition, the amount of the acetic acid decomposed in the solution and the concentration of hydrogen peroxide in the solution during the corona discharge treatment were measured to confirm the formation of OH radicals in the reactor. XPS analysis of chemically modified CB surfaces indicated the oxidization of the surfaces in both the pHs, but the difference in the spectra for the oxygen 1s orbital suggested that hydrogen peroxide and ozone played main role in pH2.5 while OH radicals contributed significantly in pH7.5 to create more functional groups. SEM observation suggested that the treatment at pH7.5 dispersed CB into finer particles than at pH2.5.

1. 序論

J. Inst. Electrostat. Jpn.

文

論

石油や石炭などの有機物燃焼時の煤煙から安価かつ容 易に製造できるカーボンブラック(CB)は、ゴム材料の 補強に使用される他、黒色顔料などとしても広く用いられ る.また、「電気化学的に安定した性質を持つため、二次 電池の電極の導電材としても使用されている」¹⁰.導電材 と使用される CB は電極に Li イオンが出入りする際の活 物質の体積変化に対する緩衝作用を示すことから二次電 池の高寿命化に必要な材料となる.CB は比較的強い分子 間力により炭素粒子が連なった凝集体構造を取るので、水 などの溶液中では分散せずに凝集する.インク(顔料)や 添加剤として利用するには水溶液中に分散させる必要が あるため、界面活性剤などの分散剤を添加する方法が採 られてきたが、分散剤には人体と自然環境に有害であると いう問題がある.一方、CB の表面を化学的に改質すれば、 分散剤なしで水に分散させることができる.そのため、酸

キーワード:コロナ放電,カーボンブラック分散,活性酸素種,化学修飾

(〒535-8585 大阪府大阪市旭区大宮 5丁目 16-1) Osaka Institute of Technology, 5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka-shi, Osaka 535-8585, Japan keiichiro.yoshida@oit.ac.jp

 $DOI \ : \ https://doi.org/10.34342/iesj.2022.46.3.122$

素雰囲気でのパルス放電や RF プラズマなどにより生成された OH ラジカルなどの活性酸素種の作用で炭素粒子表面を水酸基で化学修飾し、親水性を向上させる研究が進められている。本研究では、我々が水質浄化の目的で研究してきた直流コロナ放電による酸素活性種の発生手法²⁰を用いて、CBの親水化と分散化が可能かを検証した。ここでは、初期 pH7.5 と 2.5 の二種類の溶液について、CBの水中への分散度を処理時間ごとに吸光度で測定するとともに、酢酸分解実験と溶存過酸化水素濃度測定を行いOH ラジカル生成の確認、X 線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による表面元素分析、走査型電子顕微鏡による CB の分散状態の観察を実施した。

2. 実験方法

2.1 コロナ放電によるCB分散化処理の概略

図1にコロナ放電による溶液中の炭素分散処理リアクタ の概略図を示す.平板電極上に溶液が存在し、さらにその 上方の気相中に針電極が配される.針電極に負極性の直流 高電圧を印加することで、針電極先端近傍に球状のコロナ 放電が発生し、気相中でオゾンや過酸化水素などの活性酸 素種が生成される.生成された活性酸素種はイオン風によ って液面へと運ばれ、液中にて様々な化学反応が生じる.

リアクタの底面部にはステンレス製の平板電極を,リ アクタ上部にはステンレス製の直径 0.5 mmの針状電極

^{*} 大阪工業大学



図1 炭素分散処理用リアクタの概略図

Fig.1 Schematics of a reactor for carbon dispersion Treatment.

を 6.5 mm 間隔で円環状に 16本設置している. リアクタ 内の溶液量は 5 mL で平板電極表面から水面までの距離 は 1.5 mm,水面から針電極先端までの距離は 4 mm であ る.また,リアクタは直流高圧電源に 10 MΩ の安定抵 抗を介して接続されている.また,リアクタ側部にはガ ス流入口が設けられており,マスフローコントローラ (KOFLOC, MODEL8500MC)を介して酸素ガスが供給 される.

溶液は精製水に希硫酸を混合し pH2.5 に調整した水溶 液,および精製水に水酸化ナトリウムを混合し pH7.5 に調 整した水溶液の二種類を使用した.これらの水溶液に 8.5 mgのアセチレンブラック(Alfa Aesar, 45527)を添加し, 上部の針電極を装着,密閉後に,酸素ガス 150 mL/minの 流入を開始する.3分間の酸素ガス流入によりリアクタ内 の空気が排出された後,放電を開始する.電源電圧を 9 kV にすると,平板電極に対して針電極の電位は-6.1 kV, 電流は 0.33 mA, コロナ放電電力は約 2 W となる.

2.2 溶存過酸化水素濃度・酢酸濃度測定

水上コロナ放電により生じる過酸化水素は、水中での OH ラジカル生成の原因となる.また、酢酸はOH ラジ カルにより分解されることが分かっているので、酢酸分 解はOH ラジカルが存在する直接的な証拠となる²⁾.そ こで、CB 分散試験とは別に、酢酸水溶液に対して放電 処理を行い、放電時間に対する溶液中の溶存過酸化水素 濃度と酢酸濃度の変化を測定した.2.1節の方法で pH2.5,7.5 に調整した水溶液に初期濃度25 mg/L となる ように酢酸を添加し、流量150 mL/min で酸素を流入さ せながら、30分間の放電を行った.溶存過酸化水素濃 度は硫酸チタン比色法で測定した.過酸化水素と硫酸チ タンが反応すると以下の式のように錯体が形成され、 410 nm の光を吸収する.その吸光度から溶存過酸化水 素濃度を算出する³⁾.

$$\text{Ti}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Ti}\text{O}_4 + 4\text{H}^+$$

また,酢酸濃度はイオンクロマトグラフィー法にて測 定した(日新ビジネスプロモート(株)に委託).初期濃 度に若干のばらつきがあったため,酢酸濃度変化は,初 期値を100%とした比率で示す.

2.3 分散度の評価方法

CBの親水性が増すと、液中により多くのCBが分散し、 溶液は黒く懸濁する.したがって、溶液の吸光度により 分散の度合いを評価することができる.本研究では、 CBの水溶液への分散の度合いについて分光光度計(島 津製作所,UV1240)を用いて測定した.処理前および 処理後のCB混合溶液を攪拌し、3分間静置した後の上 澄みを精製水で5倍希釈し、その溶液の波長450 nmに おける吸光度をCB分散度とする.

2.4 XPSによるサンプル解析

サンプルのX線光電子分光法(XPS)による解析を 実施した.XPSは軟X線を試料に照射して試料表面を イオン化した際に放出される光電子のエネルギーを解析 することで,表面に存在する原子の存在状態を分析する 手法である.炭素原子Cと酸素原子Oの1s軌道から放 出される光電子のエネルギースペクトルを解析し,CB 表面に修飾された酸素原子Oの存在を確認する.2.1節 の手順により30分間放電処理を行ったpH2.5および7.5 の分散液中のCBをろ過・24時間真空凍結乾燥させたも のを分析した((地独)大阪産業技術研究所に委託).

2.5 SEMによる分散状態の観察

放電処理によって CB がどの程度の微細な粒子にまで 分散するのかを確認するため、未処理および処理後の CB の顕微観察を行った.ニトロセルロース製のメンブレ ンフィルタ(ADVANTEC、A300A047A)に、炭素添加量 2.8 mg, 溶液量 5 mL の条件で 30分放電処理を行った pH2.5、7.5 の CB 分散液の上澄み 10 µL 程度を染み込ませ、 50℃で数時間乾燥させたものを撮影試料とし、そのフィル タ表面を走査型電子顕微鏡(JOEL, JSM-840)で観察した. 分散液浸漬部分の縁では、乾燥の過程で CB が凝集しや すく、液中での分散状態を正しく反映しないと考えられた ので、浸漬部分の縁を避けた複数箇所を観察した.

3. 実験結果

3.1 放電時間とCB分散度の関係

図2,3に放電時間ごとの分散液の写真を示す.pH2.5 とpH7.5のどちらの条件においても、放電前に沈殿して いた CB が放電処理によって液中へ分散することが分か る.ただし、目視上も pH7.5の水溶液を用いた方が CB

(1)

はより顕著に分散した. pH7.5 では,30分の放電処理に よって初期に投入した CBの大部分が液中に分散したの に対し,pH2.5 の場合は,図4に示すように30分の放電 処理によっても沈殿物が残留した.図5に CB分散度と 放電時間との関係を示す.pH2.5 では,吸光度が時間と ともに飽和する傾向が見られるのに対し,pH7.5 では, 放電時間30分においても吸光度は上昇を続けた.

3.2 溶存過酸化水素濃度·酢酸濃度測定結果

図6に溶存過酸化水素濃度の測定結果を示す.pH2.5と pH7.5のどちらの条件においても放電時間の増加ととも に濃度上昇したが,pH7.5においてより低濃度となった. pH7.5ではOH ラジカルの生成のためにより多くの過酸 化水素が消費されるためと考えられる.この点について は、4章にて考察する.

図7に酢酸濃度の時間変化を示す.特にpH7.5の場合 に顕著に酢酸分解が見られ,OH ラジカルの生成が確認 できた.



図 2 放電処理後分散液の状態(pH2.5 での処理) Fig.2 Dispersion states after discharging treatment. (treated with pH of 2.5)



- 図3 放電処理後分散液の状態(pH7.5 での処理)
- Fig.3 Dispersion states after discharging treatment. (treated with pH of 7.5)



図4 凝集を維持した CB (pH2.5) Fig.4 CB with maintained aggregation. (pH2.5)

pH2.5 でも若干の酢酸分解が見られるが, OH ラジカルの生成は, pH7.5 の条件においてより活発であると言える.

3.3 XPSによるサンプル分析

30分の放電処理後の CB 試料について, XPS を用いた 表面状態分析を行った. 図8 に炭素原子 C の 1s 軌道か らの光電子エネルギースペクトルを示す. いずれの条件 においても顕著なピークは 285 eV 付近にのみ見られ, 放電処理によって変化は見られない. 図9 に酸素原子 O の 1s 軌道についてのスペクトルを示す. 処理前に存在







図 6 溶存過酸化水素濃度の時間変化 Fig.6 Temporal variation of dissolved hydrogen peroxide

concentration.



図 7 酢酸濃度比率の時間変化 Fig.7 Temporal variation of acetic acid concentration rate.

した 532.5 および 534 eV 付近のスペクトルのピークは, 両方ともが pH7.5 での放電処理によって増大した. pH2.5 における処理では, pH7.5 で見られた 534 eV 付近のスペ クトルの膨らみが見られず,逆に低エネルギー側で pH7.5 より信号値が大きくなっていることから, 532.5 eV 付近 のピークが主に増大したと考えられる. これらの結果は, O 原子を含む官能基が放電処理によって付加されたこと を示唆する. 図 10 に示す O/C 比は,未処理 < pH2.5 < pH7.5 となり, pH7.5処理においてより多くの酸素を含む 官能基が CB 表面に修飾されたものと考えられる.

3.4 SEMによる分散状態の観察

図 11 に処理前の CB の画像を,図 12,および 13 に



図8 C 原子 1s 軌道の XPS スペクトル

Fig.8 XPS spectra of 1s orbit of carbon atoms.



図9 O原子 1s 軌道の XPS スペクトル Fig.9 XPS spectra of 1s orbit of oxygen atoms.



Fig.10 O/C ratio of spectral peak.

pH7.5 での放電処理後の CB 分散液を滴下したメンブレ ンフィルタの画像を示す.いずれも倍率は1万倍である. 図 12,13 については、フィルタ繊維上に付着した CB を画像処理により白く着色している.処理前の CB は大 きさ数 10 μm 以上の凝集体を形成している.その凝集体 表面に観察される~10 nm の微細粒子が凝集の単位であ ることが予想される.pH7.5 の放電処理後のサンプルに ついて,付着濃度の高い部位(図 12)においては、直 径数 10 nm 程度の微細粒子が最大長 2–3 μm の凝集体を メンブレンフィルタの繊維上に形成していた.比較的 CB の付着濃度が低い部位(図 13)においては、白丸で



図 11 処理前の CB

Fig.11 CB before dispersion treatment.



- 図 12 pH7.5 の CB 混合液を滴下したメンブレンフィルタの 表面 (1)
- Fig.12 Surface of a membrane filter with a drop of CB at pH 7.5 (1)



- 図 13 pH7.5 の CB 混合液を滴下したメンブレンフィルタの 表面 (2)
- Fig.13 Surface of a membrane filter with a drop of CB at pH 7.5 (2)

囲った微細粒子が孤立して繊維に付着していた. 図 12, 13 に見られる微細粒子は,処理前 CB の大きな凝集体の 表面に見られたものと似た形状を持っている.なお,直 径 1~3 μm の球体はメンブレンフィルタの表面構造であ る.一方,図には示さないが,pH2.5 での放電処理後の サンプルには,図 13 に示したような数 10 nm レベルの 微細粒子が孤立した状態は確認できなかった.分散する CB のサイズについて,現段階で定量的な評価はできな いものの,pH7.5 による放電処理の方が,CB をより微 細な粒子にまで分散できていることが示唆された.

4. 考察

分散に影響を与える因子には、ζ電位変化と化学修飾 の少なくとも二つが存在すると考えられる.一般に、液 中の微粒子は表面電位(ζ電位)が0となる等電点の pHにおいて粒子同士の凝集が生じる.そのため、溶液 の pH が等電点から離れているほど、CB 粒子は分散し やすい.CB の場合、等電点は pH2.5 付近とされている ので⁴⁶、pH7.5 の条件の方が pH2.5 よりも CB 分散が促 進された一因として、pH が等電点から離れていること が考えられる.しかしながら、コロナ放電処理をしない 場合は pH7.5 においても CB が凝集していたこと、およ び放電処理を施すことで pH2.5 と 7.5 のいずれにおいて も分散が見られたことから、放電処理の寄与は明らかに 存在する.この結果を放電処理における水中 OH ラジカ ルの生成反応と関連付けて考察する.

水中での OH ラジカルの生成反応は以下の反応式(2)-(7)に示される. 放電によって生じた過酸化水素とオゾ ンが液中で反応することで OH ラジカルが生成される.

$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	(2)
$O_3 + HO_2 \rightarrow HO_2 + O_3$	(3)
$\mathrm{HO}_{2^{\circ}} \rightarrow \mathrm{H}^{+} + \mathrm{O}_{2}^{-}$	(4)
$O_3 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	(5)
$H^+ + O_3^- \rightarrow HO_3^-$	(6)
$HO_3 \rightarrow OH + O_2$	(7)

酸性領域では(2),(4)の反応速度が低いため,過酸化 水素の消費が遅くなる.そのため,図6に示したように pH2.5における溶存過酸化水素濃度が pH7.5に比べて高 くなったと考えられる.一方,pH7.5のような中性-ア ルカリ領域においては,式(2)により生成された中間体 H^{*}と HO₂ およびオゾンが,反応(3),(5)-(7)を通じて, より多くの OH ラジカルを生成すると考えられる^{7.8)}.

酢酸分解速度は OH ラジカル発生量の指標となる. 酢酸

は、オゾンと反応しない反面, OH ラジカルとは以下の式 (8)、(9)のように反応し、最終的に二酸化炭素と無機物に 分解される^{7.8)}.したがって、図7は、pH7.5 においてより 多くの OH ラジカルが生成していたことを示唆している.

$CH_3 COOH + OH \rightarrow 0.4 (COOH)_2 + \alpha$	(8)
$(\text{COOH})_2 + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \beta$	(9)

なお、溶存する過酸化水素やオゾン自体が酸化力を持 っため、これらだけでも CB が分散する可能性がある. そこで、対照実験として、これらの化学種単体の CB 分 散効果を調べた.まず, pH7.5のCB 混合溶液に対して, 過酸化水素を3.5 mg/Lとなるように添加したが、分散 は生じなかった. 濃度 3.5 mg/L は pH7.5 のコロナ放電 処理における最大濃度(図6)である。次にオゾンにつ いて述べる. 流量 5 mL/min の空気をオゾナイザに通し てpH7.5のCB混合溶液に30分間バブリングしたところ, 吸光度測定から得られる CB の分散度は、pH7.5 におけ るコロナ放電処理の分散度よりも明らかに低かった. ま た,同バブリング条件での溶存オゾン濃度は 0.75 mg/L となった. この値は、図には示さないが pH2.5 における 水上コロナ放電でのピーク値 0.2 mg/L の約 4倍である (pH7.5のコロナ放電処理では溶存オゾンは速やかに分解 されてしまい比較できない²⁾).以上から,コロナ放電処 理による CB の分散は過酸化水素あるいはオゾンが単独 で作用した結果ではないと結論付けることができる.

放電開始初期では CB は液面に浮いているが,やがてイ オン風による液相の攪拌により,CB 微粒子が液相に沈む. その結果,液相での OH ラジカルとの反応により,pH2.5 と pH7.5 のどちらの条件においても,CB 表面が親水化し たと考えられる.OH ラジカルの生成は,気相から供給さ れる過酸化水素やオゾンのために,水溶液の液面に近い 領域で活発であると予想されるが,CB 分散化反応の空間 的な分布に関しては,今後調査していく必要がある.

XPS による分析から、処理前の CB にも 532-534 eV に O1s のピークが確認されたため、酸素原子を含む何らか の官能基は処理前にもある程度存在したと考えられる. しかし、コロナ放電処理によって、pH2.5 では主に 532.5eV のピークが、pH7.5 では 532.5,534eV の二つの ピークが増大したことから、処理による化学修飾が明ら かに示された.pH によって異なるピークが出現した理 由としては、コロナ放電時の OH ラジカル生成量の差が 考えられる^{9,10)}.pH2.5 ではオゾンおよび、過酸化水素 が化学修飾の主因となり¹¹⁻¹⁵⁾,pH7.5 ではこれに液中で 生成された OH ラジカルの働きが追加されると考える. OH ラジカルは酢酸を分解できるほどの酸化力を持つた め、pH7.5 の場合の CB 表面には、-OH や C-C 結合の切 断を伴って付加される -COOH などの官能基が pH2.5 の場 合よりも多く修飾されたものと考えられる¹⁶⁾. U. Zielkea らの報告では、図9に見られる OIs の低エネルギー側の ピーク (531–532 eV) は C-O-C、C=O に由来し、高エネ ルギー側のピーク (534 eV 付近) は -COOH 基中の OH に由来するとしており、本研究の考察と一致する¹⁷⁾. 処 理後 CB の赤外線吸光スペクトルについては、pH2.5 の 処理では C=O の位置に吸光ピークが観測された一方、 pH7.5 の処理では官能基を同定するには至っていない. 赤外線吸光分析は今後も継続する必要がある.

水中に分散している CB の形態について直接観察した 結果は、今のところ、SEM によるものだけである. 一 般に、分散前の CB では、実質的な最小単位である直径 約 50–100 nm の一次凝集体が、直径最大 100 µm 程度二 次凝集体を形成していると言われている¹⁷. 図 12, 13 から、pH7.5 での放電処理では一部の CB は一次凝集体 に近い単位にまで分散されることが分かった. このサイ ズであっても、特に青色光の散乱が生じることから、吸 光度による分散度測定には一定程度の妥当性が認められ る. ただし、今後、分散形態についてはより詳細に検討、 定量化していく必要がある.

5. 結論

水上コロナ放電を用いた促進酸化処理の技術を応用して、水中に配したカーボンブラック(CB)の水への分散を 促進することができた.以下に得られた知見をまとめる.

- (1) CB 粒子の等電点に近い pH2.5 においても, 放電処 理により分散現象が確認できた.
- (2) pH7.5 は一般には CB 粒子のζ電位が最大となる pH であるものの、コロナ放電処理によってはじめて水 中分散させることができた。その際の CB 分散度は pH2.5 の場合よりも高かった。
- (3) 水溶液中の溶存過酸化水素濃度,および酢酸分解試 験の結果から, pH7.5 では pH2.5 よりも多くの OH ラジカルが生成していることが確認された.
- (4) XPS による処理前,処理後 CB の分析結果から,コ ロナ放電処理により,表面の含酸素官能基が増加し たことが判明した.また,pH7.5とpH2.5とでは, 増加する O1s ピークが異なったが,その原因が OH ラジカル生成量にあることが示唆された.
- (5) SEM による観察から,特に pH7.5 の条件において, CB は一次凝集体に近い単位にまで水中分散される ことが分かった.

謝辞

本研究の XPS 測定にあたり,地方独立行政法人大阪 産業技術研究所 森之宮センターの丸山 翔平 博士のご協 力とご教授を得ました.深く感謝申し上げます.

参考文献

- 1)和田徹也:二次電池導電剤としてのカーボンの材料設計. 粉砕誌, 55 (2012)58
- 2)見市知昭,神澤龍也:水上直流コロナ放電を用いた促進酸化処理.電気学会論文誌 A, 138 (2017)57
- Georg M: Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. Ozone Processes, Inc., 15 (1943) 327
- 4) 大野智也,平井慈人,植村 蓮,古中晶也,丸山尭弘, 岩瀬琴乃,渡邉眞次,松田 剛,鈴木久男:酸素発生反応および酸素還元反応に対する(Caus,Sros) RuO3 二元機能触媒粒子とカーボン粒子の凝集制御による触媒活性への影響.粉体工学会誌,56 (2019)382
- 5) 大場匡介:カーボンブラック凝集体について.日本ゴム 協会誌, 63 (1990) 663
- 6)村田哲雄,松田好晴:カーボンブラック粒子の水溶液分 散系におけるζ-電位の成因.日本化学会誌,3 (1984) 364
- 7)伊藤誠治,吉田恵一郎,見市知昭:直流コロナ放電による酢酸の分解と水中のpH変化測定.静電気学会誌,44 (2020)141
- 8) 小坂浩司:促進酸化処理法による内分泌攪乱化学物質の 分解に関する基礎的研究.京都大学,(2002)6
- 9) 安岡康一,竹内 希:水界面プラズマによる難分解有機物の無機化と炭素材料の親水化処理.表面と真空,61
 (2018) 150
- 加藤 圭, 由良卓也, 中川清晴, 小田廣和:電解酸化法 を用いた活性炭の表面官能基の生成. 炭素, 273 (2016)
 96
- 11) 星 芳直,河上和磨,四反田功,板垣昌幸,村上拓郎: 電気化学インピーダンス法による陽極酸化したカーボン 電極の反応特性評価.表面技術,**65** (2014)447
- 玉井久司,佐々木雅彦,安田 源:活性炭の表面荷電と 吸着特性.炭素,184 (1998)219
- 13) 稗田純子,白藤 立,野口陽平,齋藤永宏,高井 治: ソリューションプラズマ表面修飾を用いたナノカーボン 分散コンポジット材料の作製.日本金属学会誌,73(2009) 938
- 14) 隠塚裕之:カーボンブラック(フィラー)の分散性評価.
 日本ゴム協会誌, 88 (2015)380
- Nicolaus Probst, Eusebiu Grivei: Structure and electrical properties of carbon black. Carbon, 40 (2002) 201
- 16) 久 英之,中野正典,瓦家正英,神谷秀博:オゾン酸化 処理カーボンブラックの特性分析.粉体工学会誌,47 (2010)11
- U. Zielkea, K.J. Hüttingera and W.P. Hoffmanb: Surfaceoxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. Carbon, 34 (1996) 983