

## ノート

## カーボンブラックにおけるマイクロ波を利用した液相酸化処理の効果

平井 和彦\*<sup>1)</sup> 池田 紗織\*<sup>1)</sup> 峯 英一\*<sup>2)</sup>

## Effect of liquid-phase oxidation treatment assisted by microwave on carbon black

Kazuhiko Hirai\*<sup>1)</sup>, Saori Ikeda\*<sup>1)</sup>, Eiichi F. Mine\*<sup>2)</sup>

キーワード: カーボンブラック, マイクロ波, 液相酸化, 官能基

Keywords: Carbon black, Microwave, Liquid-phase oxidation, Functional groups

## 1. はじめに

炭素繊維やカーボンナノチューブ等は構造材料や燃料電池材料として利用されており, 今後ますます炭素材料, 及びその複合材料としての需要が高まると予想される<sup>(1)</sup>。炭素材料の複合化やその機能性には, 炭素材料表面の官能基の種類とその量が重要である。この表面官能基を形成するために酸化処理等の表面処理が行われているが<sup>(2)</sup>, 酸試薬を用いた外部加熱による液相酸化が一般的であり, 長時間の処理を要することが課題となっている。

本研究では, この酸化処理に, マイクロ波を用いた迅速な加熱法をオートクレーブ処理に適用して, 水の沸点(100°C)以上の温度での酸化処理を可能にすることによる処理時間の短縮を検討した。また, 炭素材料の表面官能基の定量評価は, 酸塩基滴定法(Boehm法<sup>(3)</sup>)が一般的であるが, 手順が煩雑かつ時間がかかる。そこで簡便に炭素材料の官能基量を評価する方法として赤外分光分析法を適用し, その定量性について検討した。

## 2. 実験方法

**2.1 試薬** 炭素粉末材料にはアセチレンカーボンブラック(以下CB, STREM CHEMICALS製)を用いた。酸化処理には60%硝酸を用いた。酸塩基滴定には炭酸ナトリウム(容量分析用標準試薬, 99.97%), 炭酸水素ナトリウム, 水酸化ナトリウム, 塩酸, 0.1 w/v%メチルオレンジ溶液(中和滴定用)を用いた。特に記載のないものは特級試薬を用いた。試薬の調整及び試料の洗浄にはメルク株式会社製Direct-Q3で製造した超純水を用いた。

## 2.2 酸化処理

(1) マイクロ波加熱による酸化処理方法

マイクロ波加熱装置用のPTFE容器にCBを0.5 gずつ量り取り, 60%硝酸を15 mL加えた。攪拌子で攪拌しつつ,

マイクロ波加熱装置(マイルストーン株式会社製, ETHOS One)により所定の温度及び時間で酸化処理を行った。処理後のCBをろ過し, ろ液のpHが変化しなくなるまで超純水で洗浄した後, 100°Cで乾燥させた。

(2) 外部加熱による酸化処理方法

200 mL トールビーカーにCBを2.5 g量り取り, 60%硝酸を75 mL加え, 攪拌子によって攪拌しつつ, ホットスターラー(アズワン株式会社製, CHPS-170DR)を用いて100°Cで所定の時間で酸化処理を行った。処理後はマイクロ波加熱の際と同様に洗浄し, 乾燥させた。

**2.3 官能基量評価** Boehmらの用いた酸塩基滴定法<sup>(3)</sup>

を参考に, 酸性官能基の定量を行った。CB 0.5 gに対し0.1 mol/L炭酸水素ナトリウム及び0.1 mol/L水酸化ナトリウムをそれぞれ20 mL加え, 4日間振とうした。CBをろ過し, ろ液を5 mLずつ分取し, 0.05 mol/L塩酸で滴定した。水酸化ナトリウムの反応量から全酸量を算出し, 炭酸水素ナトリウムとの反応量からカルボキシル基量を算出した。

**2.4 赤外分光分析** フーリエ変換型赤外分光光度計

(日本分光株式会社製, FT/IR-6100)を用いて, 各温度で処理を行ったCBの赤外線吸収スペクトルを測定した。測定手法として, KBr錠剤法, 拡散反射法, ATR法について検討した。拡散反射法には拡散反射測定装置(日本分光株式会社製, DR PRO410-M)を用いた。ATR法には一回反射測定装置(日本分光株式会社製, ATR PRO450-S)を用いた。

## 3. 結果

**3.1 マイクロ波加熱を用いた高温酸化処理**

マイクロ波加熱を用いて, 一定の処理時間(0.5時間, 220°Cのみ0.25時間)で処理温度を変えて酸化処理を行った結果を図1に示す。通常の加熱温度(100°C)における0.5時間での処理では, 官能基量はほとんど増加しなかったが, 処理温度の上昇に伴い, 同じ処理時間でも著しく官能基量が増加した。220°Cでの処理については, 処理時間は短いものの200°Cでの処理と同等の官能基量となった。この際, 処理したCBの回収率が減少しており(200°C, 0.5時間: 68%, 220°C, 0.25

時間：55%)、表面だけでなく、CBの内部まで酸化が進行したと推測される。

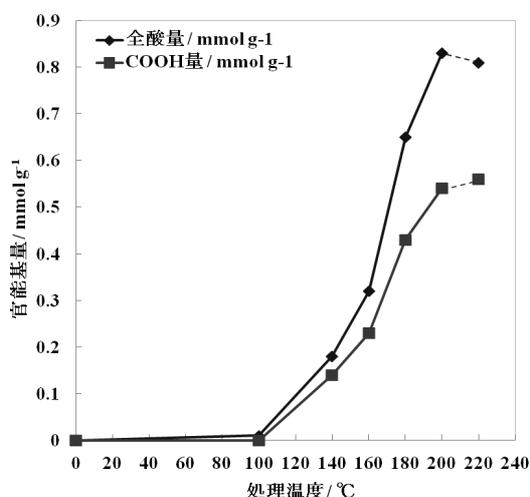


図1. 処理温度による官能基量の変化

3.2 マイクロ波加熱と外部加熱の比較 処理前のCB及びマイクロ波加熱を用いて処理したCB、外部加熱を用いて処理したCBの処理時間と全酸量を表1に示す。処理温度及び処理時間が同じ場合(100°C, 3時間)は、加熱方法にかかわらず、全酸量にほとんど差はみられなかった。それに対し高温処理と比較すると、140°C - 0.5時間の処理では100°C - 6時間と同等の全酸量、200°C - 0.5時間の処理では100°C - 48時間と同等の全酸量となっており、オートクレーブ中でのマイクロ波加熱による高温酸化処理により、処理時間を著しく短縮できることが示された。

表1. 加熱条件と全酸量

処理方法	処理温度 / °C	処理時間 / h	全酸量 / mmol g <sup>-1</sup>
処理前	-	-	0.00
マイクロ波加熱	100	0.5	0.01
	140	3.0	0.06
	160		0.18
	180	0.5	0.32
	200		0.65
	220	0.25	0.81
	外部加熱	100	3.0
		6.0	0.14
		18.0	0.46
		48.0	0.84

3.3 赤外分光分析による官能基評価 KBr錠剤法、拡散反射法では十分な感度を得ることができず、良好なスペクトルは得られなかった。それに対しATR法は特別な前処理なしで、短時間で比較的良好的なスペクトルが得られた。マイクロ波加熱を用いて各温度で処理したCBについてATR法で測定した結果を図2に示す。C=O結合の存在を示す1700 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度は処理温度とともに増加したが、水酸基の存在を示す3700 cm<sup>-1</sup>付近のピークについては一定の傾向を示さず、評価には利用できなかった。

各試料の1600~1785 cm<sup>-1</sup>のピーク面積を図3に示す。カ

ルボキシル基量とピーク面積の増加傾向は概ね一致しているが、測定のばらつきが大きく、処理前と100°C処理、200°C処理と220°C処理のサンプル間では、カルボキシル基量にほとんど差がないにもかかわらず、ピーク面積が一致しなかった。この結果から赤外分光分析(ATR法)は定性分析としては利用できるが、定量分析としての精度は低いと考えられる。

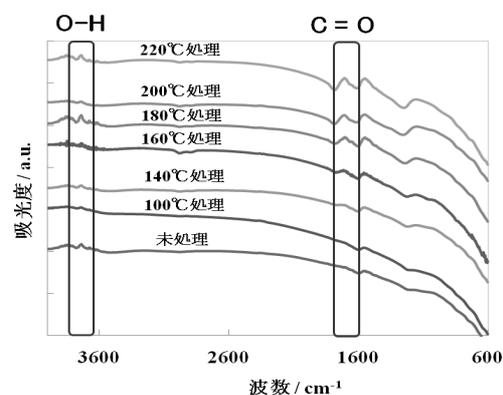


図2. 各試料のATRスペクトル

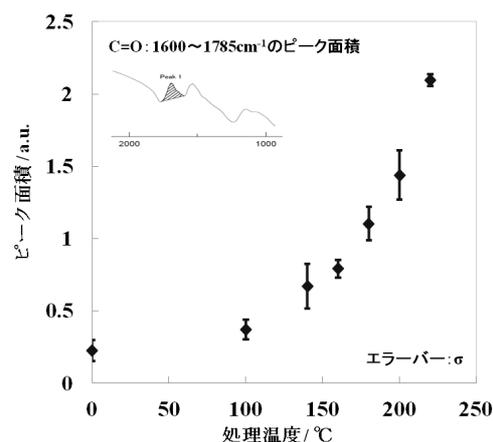


図3. 各試料のC=O結合のピーク面積

#### 4. まとめ

マイクロ波加熱を用いた高温酸化処理により、従来法よりも短時間で酸化処理を行うことができた。本研究ではCBに限定したが、他の炭素材料への応用も可能と考えられる。

赤外分光分析(ATR法)は短時間での定性分析には利用できるが、定量分析としては精度が低いことが示された。

(平成26年7月7日受付, 平成26年8月18日再受付)

#### 文 献

- (1) 稲垣道夫:「カーボン 古くて新しい材料」, 森北出版(2011)
- (2) Wenzhong Shen, Zhijie Li, Yihong Liu: "Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon", *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, pp.27-40 (2008)
- (3) H.P. Boehm: "Chemical Identification of Surface Groups", *Adv. Catal.*, 16, pp.179-274 (1966)