循環經濟中的黑色珍珠——碳黑

文／陳煜翔、高衡成、高憲章

前言

當我們跟學生提到橡膠產品的時候，學生最常舉的例子通常是黑色輪胎，然而不管是天然橡膠或是合成橡膠，應該是乳白色或是褐色的，如果接著再問那是什麼把輪胎的橡膠染黑，其實鮮少人能回答出正確的答案是碳黑材料。碳黑最早可追溯至中國春秋時期，文人以松煙製墨，直至北宋時期，人們開始以石油燃燒製墨，在古埃及碳黑被當作顏料，製作象形文字和裝飾用的黑色漆，都彰顯著碳黑作為油墨塗料不可或缺的重要角色，同樣在電子材料與工業，碳黑也都具備著獨特的實用性及便利性．這是一個絕對重要、應用性廣泛、幾乎無處不在卻又總是被視而不見的材料，人類使用碳黑已經有幾個世紀的歷史，在講究永續的現代，碳黑甚至是循環經濟的要角之一。

圖 1、碳黑粉末

什麼是碳黑

現代的碳黑材料大多是尺寸小於 500 奈米的顆粒（$500x10^{-9}m$），相較於平常比較能見到的黑色粉末，以雷射印表機的碳粉為例，尺寸大概在 10^{-6} m （um） 左右，也就是說碳黑的顆粒尺寸大約比雷射碳粉還要更細一些。碳黑材料的質地輕盈且顆粒微小，拿在手中一吹即散，因此又名為碳煙。

在學習物質的組成時，碳的同素異型體是必學的知識，從毫無規則的的不定形碳，平面上不斷延伸有著一層層堆疊結構的石墨，到有著正四面體完美堆疊的鑽石結構，可說是每個中學生都會的常識，另外比較進階的還有號稱單層石墨，僅一個原子

厚的石墨烯，還有完美球體的碳六十巴克球，那碳黑是什麼? 碳黑不是純的碳化合物，結構可能更像石墨一些，最小的碳黑粒子在電子顯微鏡下看起來是個有非常多凹凸不平的小球體，這些球體是由很多非常小片一層層的石墨結構所構成的，稱為碳黑原生粒子，它們不會單獨一顆顆的，而是會一群一群像串珠或葡萄般的連結在一起，這種一串串的凝聚物（aggregate）被稱為碳黑的一級結構，一級結構的碳黑會因分子間的凡德瓦力 （Van der Waals force） 相互吸附成更大的一群，這個時候稱為附聚物 （agglomerate），形狀各異的附聚物互相糾纏堆積，形成三度空間的網狀結構，而且非常堅固不容易被破壞，這些附聚物是我們所謂碳黑材料的基礎，各種衍生的特性都是從這些結構開始，經過攪拌等等的造粒處理之後，才是我們看到具備許多不同功能的碳黑材料。

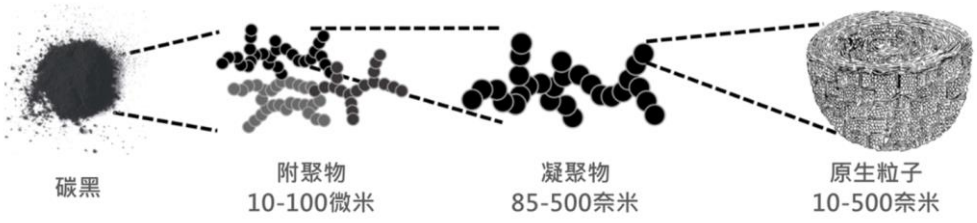

圖 2、碳黑材料的結構

碳黑的製作方式

古時候製作碳黑就是用火燒，碳黑是由 95% 以上的碳與少量的氧、硫、氮等元素所組成，因此要製造碳黑必須以碳氫化合物作為原料，而且這個碳與氫的比例，碳越高氫越低越好，石化產業蒸餾塔的塔底油便成為製作碳黑最主要的原料油之一。這些原料油經過預熱之後噴入上千度的高溫反應爐中，經由噴嘴噴出的細小油滴在高溫下，幾個毫秒的過程中就從長碳氫鏈快速裂解成碳黑原生粒子，很快地彼此碰撞聚集形成碳黑鏈狀的一級結構，再組合成附聚物形成碳黑粒子，接著這些帶著碳黑的高溫煙氣會經過濾煙腔，讓碳黑附著在濾煙袋上，最後這些碳黑顆粒從濾煙袋抖落到粉碎機裡，攪拌碎裂成大小相近的碳黑顆粒，經過造粒機處理後，除去水氣、分離金屬雜質後，就能裝袋成為我們買得到的碳黑粉末了。

這種碳黑製程叫做油爐法，是目前世界上生產碳黑最主要的方法，碳黑的各種功能性大多是在爐中透過溫度控制反應參數來改變其結構與尺寸，甚至是加上一些特殊的官能基也是在爐中完成，此外油爐法還會產生高熱的氣體，這些氣體最終可以送到氣電共生系統中，讓鍋爐的水進一步生產蒸氣和電力，提升能源的使用效率。

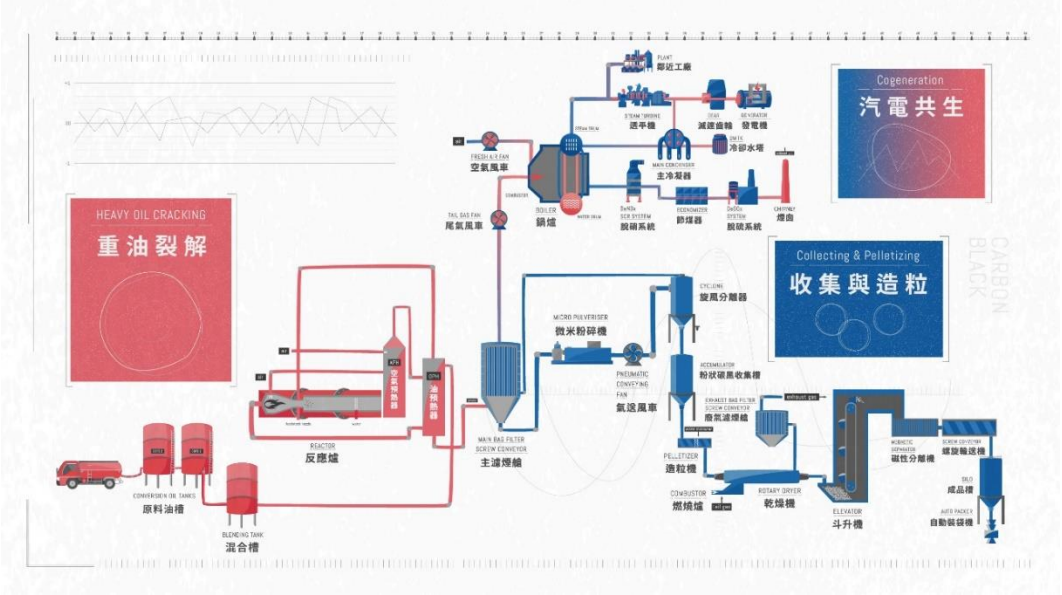

圖 3、油爐法製成圖

碳黑材料的參數

就像我們加油會挑選不同辛烷值的油品，碳黑材料也是有一些關鍵性的參數指標決定其合適應用的領域和方式，分別是粒徑大小、表面性質和結構複雜度。粒徑大小大多小於 500nm，可以用電子顯微鏡進行分析，或是利用反射率、散射率等方式量測平均粒徑大小；碳黑的表面性質也就是碳黑表面含的官能基，可以用紅外光譜儀來進行分析；最重要參數是結構複雜度，也就是附聚物糾結聚集的狀態，可得到碳黑的比表面積值，比表面積常用的單位是 m^2/g，指固體在單位質量內所擁有的總表面積，碳黑比表面積的偵測方式包含碘吸附表面積法（得到吸碘值 I2#）或是氮氣吸附表面積法（得到 NSA 值），這種氣體吸附表面積法是用來測量多孔性材料比表面積的常見方式，利用材料的孔隙吸附碘分子，計算碘分子覆蓋了多少表面推算比表面積，吸附的數值越大，表示碳黑產品有越大的比表面積。跟我們常見的一些孔洞材料相比，分子篩的比表面積不會低於 $2000m^2/g$，活性碳的比表面積可達 $1000m^2/g$，而碳黑材料的比表面積可以達到 $3000 m^2/g$，但是碳黑材料的粒徑可是遠遠比活性碳還要小的多，因此光是從數字上就能看出碳黑材料提供了非常巨大的比表面積特性。

比表面積和粒徑並不是簡單的比例關係，以國際中橡所生產的碳黑為例子，產品編號 N990 的粒徑大，但是結構非常簡單，所以這種碳黑的比表面積就小，相對的，N121 的粒徑雖然比較小，但是因為結構複雜度高，這種碳黑的比表面積就非常的大。

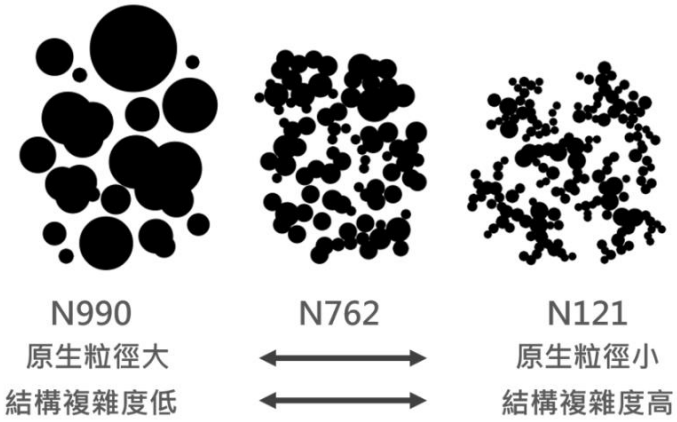

圖 4、碳黑材料的粒徑與比表面積

碳黑的各種應用

在現代工業上，很容易就可以找到碳黑的足跡，應用十分廣泛，雖然碳黑是很細的粉末，在應用上並不是像蛋糕灑糖粉一樣，灑上去就好了。由於碳黑獨特的結構，使得碳黑具備一定的表面物理與化學特性，補強性、著色力與導電性都有優異的表現，透過粒徑、結構複雜度與官能基控制，可以使這些特性得到更好的性能．針對不同的應用層面，經過改質的碳黑材料最常見的應用領域包括橡膠製品、塑膠製品、染料、導電應用等等。

橡膠製品是碳黑最重要的應用領域，碳黑表面的官能基與橡膠的自由基之間會產生反應而形成共價鍵，此時橡膠的結構就會連接在碳黑表面，達到補強的效果。但同樣是橡膠，不同應用時需要使用不同功能的碳黑，以輪胎來說，比表面積越大、結構複雜度越高的碳黑，越能夠和橡膠分子有更多的接觸，形成更多的鍵結提高輪胎的強度，讓輪胎胎面耐磨性增加。但是工業橡膠製品為了要使其容易加工並具有良好的擠出特性，使用的碳黑就不需要太高的比表面積，但卻要提供一定程度的物理補強特性。

除此之外，碳黑擁有高黑度與良好的著色力，因此可以廣泛的被應用在塑膠產業及塗料產業。以塗料來說，所謂的黑色是只這個材料吸收與反射光的比例，黑度越高意味著吸收越多光，反射越少光，而碳黑的黑度則直接與其本身特性有關，當碳黑分散的越好，比表面積越大，就可以吸收到越多的光，當其自身粒徑越小，比表面積也會更大，這些因素讓碳黑能夠具有各種不同的黑度，在塗料應用上更具特色，此外碳黑塗料不只可以協助吸收紫外線、還能夠增加塗料本身的機械強度。

最後則是碳黑在導電相關的應用，根據其阻抗的高低，可以帶來抗靜電和導電的特性。透過調整碳黑的粒徑與結構，甚至是碳黑所具有的官能基，可有效在絕緣體中形成

立體網狀結構，有效提高導電性。最好的例子就是在電動車中電池上加入碳黑材料，只需要加入少量碳黑即可有更好的導電性，同時也造就電池內部空間較大，可以填充更多的活性物質提高容量。

圖 5、碳黑材料在輪胎上的應用

碳黑之於循環經濟

蒸餾塔是石化產業的標誌設施之一，隨便一隻蒸餾塔至少會有塔頂和塔底兩種產品，越是塔頂產出的越是經過煉製後的目標產品，而塔底的可以說是剩餘產物，這些剩餘產物中最常見的用途就是製作成鋪路用的柏油，雖然是個民生必需用品，但是經濟價值其實很低，然而利用在碳黑的生產上，反而能夠應用在各種的產業之中，由低經濟價值轉化成高經濟價值的產品。

製作碳黑的原料還可能來自於煉鋼、石化產業鏈末端殘餘物，在碳黑的製程中會經過高溫或高壓的處理，這種製程能非常有效率的除去這些殘餘物中如戴奧辛等破壞環境的有毒物質，近年來甚至連廢輪胎透過熱裂解技術進行回收或是從煉油的副產品或廢料中提取，最終重製為碳黑材料，而在這些高溫製程中的尾氣，可透過汽電共生技術提供綠色能源給不同的產業應用。

也就是說，碳黑材料的生產和應用，不論是重系油的再製或是尾氣的汽電轉換，除了降低廢棄油對環境的污染，也產生出蒸氣與電力，大幅提高了能源的使用效率，而且幾乎都是與資源回收、材料永續使用有著密切的相關性，再加上碳黑本身是高經濟價值的產品，這些面向都展現出碳黑在循環經濟的重大貢獻，並與綠色化學的概念緊緊相連。

結語

對臺灣學生的學習歷程中，碳黑最有可能出現學習奈米材料的章節，而且是出現在實驗操作的課程裡，通常是以燭火燻紙杯的底部以製造出一層碳黑，再滴水到碳黑上，模擬蓮葉效應的奈米碳黑實驗，觀察奈米碳黑與水之間的現象。然而碳黑材料本身除了奈米尺度之外，有著相當豐富的性質可以加以介紹，經過改質的碳黑應用層面廣泛，以添加物的型態出現在各種傳統工業產品中，也能在半導體產業中佔有一席之地，近年永續價值與綠色化學，碳黑材料一直是主要腳色之一，我們希望透過本篇文章對於碳黑材料基礎特性的分享，以及在教學現場上為碳黑材料所設計的科普實驗，讓更多人能認識這個循環經濟中的黑色珍珠——碳黑。

陳煜翔、高衡成、高憲章
淡江大學理學院科學教育中心