# $^{129}$Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit

Von der
Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Duisburg – Essen
(Standort Duisburg)
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

**Holger Schmidt**

aus

Dinslaken

Referent: Prof. Dr. W. S. Veeman
Korreferent: Prof. Dr. H. J. Frohn

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 2003

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. W. S. Veeman** für die Überlassung des interessanten Themas sowie für die vielen hilfreichen Anregungen und Diskussionen die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

**Herrn Prof. Dr. H. J. Frohn** danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Bei **Herrn Dr. B. Wermeckes** bedanke ich mich herzlich für die freundliche Überlassung der Carbon Black- und Graphitproben.

Des weiteren gilt mein besonderer Dank **Herrn Dipl.-Ing. Manfred Zähres** für die Einweisung in die Messtechnik der NMR-Spektroskopie und die stete Hilfsbereitschaft und Geduld bei den vielen Fragen und Problemen, die während den Messungen auftraten. Manfred, die Gefahr einer explodierenden Ruß-Probe im Messkopf ist gebannt!

**Herrn Dipl.-Ing. Uwe Bachorski** danke ich für die tatkräftige Unterstützung beim Umbau des Messkopfes und der Bewältigung zahlreicher elektrotechnischer Probleme.

Darüber hinaus möchte ich **allen verbliebenen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern** des Fachgebiets Physikalische Chemie für die gute Zusammenarbeit und angenehme Atmosphäre danken. Besonders erwähnen möchte ich **Annegret Terheiden**, **Wassef Al Sekhaneh**, **Neslihan Altinbas** und **Michael Vogt**, die mir als Büromitarbeiter während der Promotion Gesellschaft geleistet haben, sowie **Martin Horstmann**, der stets ein offenes Ohr für Soft- und Hardwareprobleme hatte. Mille Grazie a **Elena Trezza** che mi è stata vicina in questo periodo. Non avrei potuto finire senza di te!

Zuletzt gilt ein besonderer Dank meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

*Der Wissenschaftler findet seine Belohnung in dem, was Poincaré die Freude am Verstehen nennt, nicht in den Anwendungsmöglichkeiten seiner Erfindung.*

Albert Einstein

# Inhalt


**Kapitel 1 Einleitung ..... 1**

**Kapitel 2 Carbon Black – Struktur und Eigenschaften ..... 4**

**2.1 Graphit – Grundstruktur der Carbon Blacks..... 4**
**2.2 Carbon Black – Mehr als nur ein *Ruß* ..... 7**
2.2.1 Einführung ..... 7
2.2.2 Herstellungsverfahren ..... 7
2.2.3 Herstellung poröser Carbon Blacks ..... 10

**2.3 Morphologie und Oberflächenchemie ..... 10**
2.3.1 Primärpartikel ..... 10
2.3.2 Aggregate und Agglomerate ..... 12
2.3.3 Porosität in Carbon Blacks ..... 13
2.3.4 Die Dichte ..... 15
2.3.5 Oberflächenchemie ..... 16

**2.4 Standardanalysemethoden in der Industrie ..... 17**
2.4.1 Bestimmung der Primärpartikelgröße ..... 17
2.4.2 Bestimmung des Aggregationsgrades ..... 17
2.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche ..... 18

**Kapitel 3 Adsorption und Diffusion in porösen Festkörpern ..... 20**

**3.1 Das Konzept der Oberfläche ..... 20**

**3.2 Adsorption in porösen Festkörpern ..... 21**
3.2.1 Adsorptionsenergien in Mikroporen ..... 22
3.2.2 Adsorption in nicht- und makroporösen Strukturen ..... 25
3.2.3 Adsorption in Mikroporen ..... 27
3.2.4 Adsorption von Gasen oberhalb der kritischen Temperatur ..... 29
3.2.5 Adsorption in Graphit und Carbon Black ..... 30

**3.3 Diffusion in porösen Festkörpern ..... 32**
3.3.1 Freie und gehinderte Diffusion ..... 32
3.3.2 Der Diffusionskoeffizient in mikro- und mesoporösen Festkörpern 35

**Kapitel 4 NMR-Spektroskopie ..... 38**

**4.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie ..... 38**
4.1.1 Kernspins im Magnetfeld ..... 38
4.1.1.1 Die Zeeman-Wechselwirkung ..... 39
4.1.1.2 Die chemische Verschiebung ..... 40
4.1.1.3 Dipolare Kopplung ..... 40
4.1.1.4 Skalare Kopplung ..... 41
4.1.2 Relaxationseffekte ..... 42
4.1.2.1 Spin-Gitter-Relaxation ..... 42
4.1.2.2 Spin-Spin-Relaxation ..... 42
4.1.3 Relaxationseffekte in monoatomaren Gasen ..... 43
4.1.3.1 Dipolare Kopplung ..... 43
4.1.3.2 Skalare Kopplung ..... 43

4.1.3.3 Anisotropie der chemischen Verschiebung ..... 44
4.1.3.4 Chemischer Austausch ..... 45

**4.2 PFG-NMR-Spektroskopie ..... 46**
4.2.1 Funktionsweise der PFG-NMR-Spektroskopie ..... 46
4.2.2 Mathematische Beschreibung der Diffusion in der PFG-NMR-Spektroskopie ..... 51

**4.3 $^{129}$Xe-NMR-Spektroskopie ..... 54**
4.3.1 Einführung ..... 54
4.3.2 $^{129}$Xe-NMR-Untersuchungen an Xenon und Xenongasgemischen 54
4.3.3 Xenon in flüssiger und fester Phase ..... 56
4.3.4 Xenon in Verbindungen ..... 57
4.3.5 Xenon gelöst in Flüssigkeiten ..... 58
4.3.6 Xenon als Hohlraumsonde in Festkörpern ..... 58
4.3.6.1 Xenon in Zeolithen..... 58
4.3.6.2 Xenon in Clathraten ..... 60
4.3.6.3 Xenon in Polymeren ..... 61
4.3.6.4 Xenon in Graphit und amorphen Kohlenstoff ..... 62
4.3.7 Modelle zur Berechnung der chemischen Verschiebung ..... 62
4.3.7.1 Chemischen Verschiebung als Funktion des Porenvolumens..... 63
4.3.7.2 Chemischen Verschiebung als Funktion der Oberflächenkrümmung ..... 64
4.3.7.3 Das „Rapid-Exchange“-Modell ..... 65
4.3.7.4 Das Modell der zwei Energiezustände ..... 66
4.3.7.5 Das „Dual-Mode“-Modell ..... 69
4.3.8 Magnetische Einflüsse der Graphitstruktur auf chemische Verschiebung und Halbwertsbreite ..... 70
4.3.8.1 Suszeptibilitätsunterschiede ..... 70
4.3.8.2 Ringstromeffekt in konjugierten $\pi$-Systemen ..... 72

**Kapitel 5 Ergebnisse ..... 74**

**5.1 Einführung ..... 74**

**5.2 $^{129}$Xe-NMR-Verschiebung in Graphit und Carbon Black ..... 75**

**5.3 Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung ..... 78**

**5.4 Halbwertsbreiten und $T_2$-Relaxation ..... 82**
5.4.1 Resonanzlinien des freien und extraporösen Xenons ..... 82
5.4.2 Resonanzlinien des intraporösen Xenons ..... 82
5.4.3 Druckabhängigkeit der Halbwertsbreite ..... 82
5.4.4 $T_2$-Relaxationszeiten ..... 84

**5.5 $T_1$-Relaxation ..... 86**

**5.6 Xenon-Diffusion in Carbon Black ..... 87**
5.6.1 Einführung ..... 87
5.6.2 Diffusion des freien und extraporösen Xenons ..... 87
5.6.3 Diffusion des intraporösen Xenons ..... 89
5.6.4 Druckabhängige Xenon-Diffusionsmessungen ..... 91
5.6.5 Diffusionszeitabhängige Xenon-Diffusionsmessungen ..... 92

**5.7 Quantitative Untersuchung der $^{129}$Xe-NMR-Signale ..... 93**

**5.8 Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ..... 94**

**Kapitel 6 Diskussion ... 96**

**6.1 Einführung ... 96**

**6.2 Porenmodell für Carbon Blacks ... 96**

**6.3 Porengrößenbestimmung ... 99**
6.3.1 Intraaggregatporen ... 99
6.3.2 Porenradius aus Stampfdichte und spezifischer Oberfläche ... 100

**6.4 Austausch und Diffusion ... 102**
6.4.1 Austauschprozesse ... 102
6.4.2 Freie Selbstdiffusion ... 105
6.4.3 Diffusion intraporöser Xenonatome ... 105
6.4.4 Druckabhängigkeit der Diffusion ... 106
6.4.5 Gehinderte Diffusion ... 108

**6.5 $^{129}$Xe-NMR-Verschiebung in Carbon Blacks ... 109**
6.5.1 Einfluss der spezifischen Oberfläche ... 109
6.5.2 Einfluss der Porengröße ... 111
6.5.2.1 Mittleres V/S-Verhältnis ... 111
6.5.2.2 Intraaggregatporen ... 113
6.5.3 Einfluss der Oberflächenchemie ... 114
6.5.4 Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung ... 116
6.5.5 Signalaufspaltung zu tieferem Feld ... 117
6.5.6 Anwendung der Dubinin- und Langmuir-Isothermen ... 119
6.5.7 Porengrößenbestimmung aus Füllgrad und chemischer Verschiebung ... 122

**6.6 Halbwertsbreiten und $T_2$-Relaxation ... 127**
6.6.1 Porengrößenverteilung ... 127
6.6.2 Relaxationseffekte durch dipolare und skalare Kopplungen ... 129
6.6.3 Anisotropieeffekte und magnetische Suszeptibilität ... 130
6.6.4 Druckabhängigkeit der $T_2$-Relaxation und Halbwertsbreite ... 130
6.6.5 Signalaufspaltung bei *Vulcan PF* zu höherem Feld ... 132

**6.7 $^{129}$Xe-NMR-Spektrum von Graphit ... 133**

**6.8 Xenon-Adsorption in Carbon Black ... 135**
6.8.1 Spezifische Adsorbatmenge *a* ... 135
6.8.2 Adsorptionstheorien nach Langmuir, BET und Dubinin-Asthakov ... 137
6.8.2.1 Oberflächenadsorption ... 138
6.8.2.2 Porenfüllen nach Dubinin ... 139
6.8.3 Oberflächenspezifische Adsorbatmenge ... 143

**Kapitel 7 Zusammenfassung ... 146**

**Kapitel 8 Experimenteller Teil ... 149**

**8.1 Präparation der Xenon/Carbon Black – Proben ... 149**

**8.2 Verwendete NMR-Spektrometer ... 151**

**8.3 $^{129}$Xe-NMR-Experimente mit magnetischen Feldgradienten ... 151**
8.3.1 $^{129}$Xe-NMR-Meßkopf mit Quadrupol-Feldgradientenspule ... 151
8.3.2 Die Gradienteneinheit ... 153

8.3.3 Kalibration der Feldgradientenspule ..... 154
8.4 $^{129}$Xe-NMR-Pulsprogramme ..... 155
8.4.1 Ein-Puls-Experiment ..... 155
8.4.2 Inversion-Recovery-Experiment zur $T_1$-Bestimmung ..... 156
8.4.3 CPMG-Experiment zur $T_2$-Bestimmung ..... 156
8.4.4 PFG-NMR-Experiment ..... 157

**Literatur ..... 158**

**Anhang ..... 165**

**A.1 Eigenschaften und Hersteller der verwendeten Carbon Blacks 166**

**A.2 Ergebnisse der Xenon-Diffusion ..... 167**

**A.3 Ergebnisse der Xenon-Adsorption ..... 168**

**A.4 Begriffe und Abkürzungen ..... 169**