Kapitel 1

Einleitung

„Carbon Black“ ist die englische Bezeichnung für ein industriell hergestellter Ruß, der sich vom herkömmlichen Ruß in erster Linie durch eine homogenere Struktur und einem höheren Kohlenstoffgehalt von über 96 % unterscheidet.[1]

Aus industrieller Sicht besitzen Carbon Blacks eine besondere Bedeutung. Ihre Verwendungsmöglichkeiten sind vielseitig und reichen von Pigmenten in der Druck- und Farbindustrie, über Füllstoffe in der Reifen- und Polymerindustrie bis hin zu Elektrodenmaterialien in der Elektroindustrie. Bereits in der Antike verwendeten Chinesen und Ägypter Ruße in Schreibtinten und Wandfarben. Und auch heute noch ist Carbon Black ein beliebtes Schwarz-Pigment, dass in Farben, Lacken, Druckfarben und Tonerharzen eingesetzt wird. Der Ausdruck dieser Arbeit erfolgte z. B. durch die Verwendung solcher Ruße.[2]

Die Entdeckung der stabilisierenden Wirkung der Carbon Blacks als Füllstoff in Kautschuk zu Beginn des 20. Jahrhunderts revolutionierte die Reifenherstellung und kann als Meilenstein in der Entwicklung der Automobilindustrie gesehen werden. Darüber hinaus sind es elektrische Leitfähigkeit und chemische Inertheit, die Carbon Black zu einem idealen Elektrodenmaterial für die Elektroindustrie machen und z. B. bei Elektrolysevorgängen eine wichtige Rolle spielen. Aber auch als Füllstoff verleiht es vielen nichtleitenden Materialien eine elektrische Leitfähigkeit und erlaubt so z. B. die Herstellung antistatischer Gummis.[1-3] Hinzu kommen Molekularsiebeigenschaften und eine hohe Gasadsorptionsfähigkeit, die den Carbon Blacks auch als Filtermaterial ein breites Anwendungsgebiet eröffnen.[2]

Zu den charakteristischen Parametern der Carbon Blacks gehören Partikelgröße, Porosität, Aggregations- und Agglomerationsgrad, sowie die sich daraus ergebenden sekundären Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche und Stampfdichte.[1-2] Sie bestimmen z. B. die Schwarzzahl, die Leitfähigkeit und den Verstärkungsgrad der Ruße und sind daher von besonderer analytischer Bedeutung. Diese Größen sind aber mit den in der Industrie verwendeten Standardanalysemethoden nur bedingt zugänglich.

Insbesondere der Aggregations- und Agglomerationsgrad sowie die Porosität der Primärpartikel können nur indirekt und mit spezifischen Methoden bestimmt werden.[3] So kommt es vor, dass zwei Carbon Blacks sich von den analytischen Ergebnissen her nur wenig unterscheiden, sie aber z. B. als Füllstoff in Polymeren zu völlig unterschiedlichen Materialeigenschaften führen können.

Hier bietet die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance-* (*NMR*)-*Spectroscopy*) die Möglichkeit, neue und ergänzende Informationen über die Morphologie und Oberflächenchemie der Carbon Blacks zu erhalten. Das Isotop ^{129}Xenon wird dabei als „atomare Sonde“ eingesetzt, das in die mikro- und mesoporösen Strukturen eindringen kann und Informationen aus dem Inneren des Festköpers „sendet“.

Bevorzugtes Anwendungsgebiet der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie waren bisher die definierten und ausführlich in der Literatur beschriebenen Strukturen der Zeolithe.[4] Über druck- und temperaturabhängige ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen wurden Modelle zur Bestimmung von Porengrößenverteilung und Oberflächeneigenschaften aus der chemischen Verschiebung entwickelt. Entsprechend wenig ist über die Anwendung der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie in undefinierten porösen Systeme, wie z. B. den Carbon Blacks, bekannt. Inhomogene Strukturen mit breiten Porengrößenverteilungen erschweren hier die Interpretation der ^{129}Xe-NMR-Spektren.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher die Erkenntnisse aus den ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an Zeolithen auf Carbon Blacks zu übertragen und so Informationen über Morphologie und Oberflächechemie zu erhalten. Außerdem wird eine Korrelation der ^{129}Xe-NMR-Parameter mit den charakteristischen Größen der Carbon Blacks gesucht, so dass sich in Zukunft die ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie als Standardanalysemethode für Carbon Blacks verwenden lässt. Ein Problem stellt hier die Temperatur- und Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung dar, der daher in dieser Arbeit eine besondere Beachtung zuteil wird. Im Einzelnen können die experimentellen ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an Carbon Black und Graphit, das hier als nichtporöse Referenz dient, sowie die Ziele dieser Arbeit wie folgt zusammenfasst werden:

- Korrelation der ^{129}Xe-NMR-Parameter mit den charakteristischen Größen der Carbon Blacks, wie z. B. Partikelgröße, Porengröße und spezifische Oberfläche.
- Untersuchung der Druckabhängigkeit der ^{129}Xe-NMR-Experimente
- Xenon-Diffusionsmessungen mit Hilfe der PFG-NMR-Spektroskopie in Abhängigkeit von Druck und Diffusionszeit

- Untersuchung des Relaxationsverhaltens adsorbierter und freier Xenonatome
- Anwendung theoretischer und experimenteller Methoden zur Porengrößenbestimmung
- Bestimmung des Xenon-Adsorptionsverhaltens in Carbon Black oberhalb der kritischen Temperatur

Die Interpretation der ^{129}Xe-NMR-Spektren erfordert Kenntnisse der morphologischen und oberflächenchemischen Eigenschaften von Graphit und Carbon Black, die im folgenden Kapitel vermittelt werden sollen (*Kapitel 2*). Im System Xenon/Carbon Black sind außerdem Adsorptions- und Diffusionsvorgänge die vorherrschenden Prozesse, die die ^{129}Xe-NMR-Parameter beeinflussen. Sie werden mit Bezug auf die Besonderheiten mikroporöser Festkörper in *Kapitel 3* ausführlich vorgestellt. Nach einer allgemeinen Einführung in die NMR-Theorie wird in *Kapitel 4* die *Pulsed Field Gradient*-(*PFG*)-NMR-Spektroskopie beschrieben, die bei den Xenon-Diffusionsmessungen angewendet wurde. Anschließend wird ein Überblick über die bisher in der Literatur beschriebenen ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen gegeben und einige Modelle zur Porengrößenbestimmung mikroporöser Systemen erläutert.

In *Kapitel 5* und *6* werden schließlich die Ergebnisse der ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an Graphit und Carbon Black vorgestellt und diskutiert. Die Probenvorbereitung und die experimentelle Durchführung der ^{129}Xe-NMR-Experimente sind am Ende dieser Arbeit in *Kapitel 8* beschrieben.