Kapitel 6

Diskussion

6.1 Einführung

Die Eigenschaften der ¹²⁹Xe-NMR-Signale von Xenonatomen in mikroporösen Strukturen, wie chemische Verschiebung und Halbwertsbreite, werden in erster Linie von der Porengröße und der Porengrößenverteilung bestimmt. Daher wird zunächst ein Porenmodell für Carbon Blacks vorgestellt, das als Grundlage für die nachfolgende Interpretation der ¹²⁹Xe-NMR-Spektren dient. Eine Abschätzung der mittleren Porengröße erfolgt dabei mit Hilfe der Partikelgröße bzw. der spezifischen Oberfläche und Stampfdichte. Ein Model zur Porengrößenbestimmung über die Druckabhängigkeit der chemische Verschiebung wird ebenfalls vorgestellt.

Die ¹²⁹Xe-Resonanzlinien werden außerdem durch druck- und temperaturabhängige Austauschprozesse beeinflusst, die über die Selbstdiffusion der Xenonatome direkt beobachtet werden können. Des weiteren werden Eigenschaften der Adsorbentoberfläche, wie Porosität und Oberflächenchemie, über die Relaxationszeiten untersucht und charakterisiert. Zuletzt wird das Adsorptionsverhalten auf der Carbon Black Oberfläche quantitativ durch Anwendung der Adsorptionstheorien nach Langmuir, BET und Dubinin untersucht.

6.2 Porenmodell für Carbon Blacks

In *Kapitel 2* wurden bereits die grundlegenden strukturellen Eigenschaften mikroporöser Ruße ausführlich vorgestellt. Bei genauerer Betrachtung ergeben sich daraus mindestens drei verschiedene Porenarten, die für die Xenonatome zugänglich sind und theoretisch jeweils eine Resonanzlinie im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum hervorrufen (s. *Abbildung 6.2-1*). Dazu gehören Inter- und Intraaggregatporen, sowie Poren in mikroporösen Primärpartikeln.

Die chemischen Verschiebungen und Halbwertsbreiten der ¹²⁹Xe-NMR-Signale sind dabei von der Porengröße und der Porengrößenverteilung abhängig. Kleine Poren führen i. A. zu verstärkten Wechselwirkungen der Xenonatome mit der Adsorbentoberfläche und somit zu höheren chemischen Verschiebungen. Die größten Porenräume bilden sich bei der Agglomeration der Aggregate und werden als *Interaggregatporen* bezeichnet. Aus makroskopischer Sicht bestimmen sie die Stampfdichte der Carbon Blacks, wobei eine hohe Stampfdichte kleinen Interaggregatporen entspricht und umgekehrt. Das ¹²⁹Xe-NMR-Signal ist dabei jeweils zum tiefen bzw. hohen Feld verschoben. Die unregelmäßige Struktur der Aggregate führt zusätzlich zu einer Porengrößenverteilung und somit zu einer inhomogenen Linienverbreiterung, wie es in *Abbildung 6.2-1* schematisch dargestellt ist.

Kleinere Poren entstehen bei der Aggregation der Primärpartikel, die, wie wir in *Kapitel 6.3.1* sehen werden, bei einer kubischdichten Anordnung linear von der mittleren Partikelgröße abhängen. Die Resonanzlinien der in diesen *Intraaggregatporen* adsorbierten Xenonatome sind aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen mit der Porenoberfläche zu tieferem Feld verschoben. Im Gegensatz zu den Interaggregatporen ist hier eine homogenere Porengrößenverteilung zu erwarten, die wiederum zu kleineren Halbwertsbreiten führen.

Poröse Primärpartikel liefern schließlich die dritte Porenart, die nur in Carbon Blacks mit hoher spezifischer Oberfläche (> 500 m²/g) zu finden ist.^[1-3] Hier befinden sich die Xenonatome innerhalb der Kohlenstoffmatrix in *Intrapartikelporen*, wo sie direkt von aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffatomen umgeben sind (vgl. Netzwerktheorie in *Kapitel 2.3.3*), so dass man daher auch von einer *Absorption* der Xenonatome sprechen kann. Aufgrund der hohen Wechselwirkungen mit der Festkörpermatrix ist hierbei die höchste Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale zu beobachten. Die chemischen Verschiebung sollte dabei unabhängig von den makroskopischen Eigenschaften sein und somit für alle Carbon Blacks mit mikroporösen Primärpartikeln den gleichen Wert annehmen.

Zuletzt sei auf das Resonanzsignal des freien (extraporösen) Xenons hingewiesen, das unter Vernachlässigung von Austauscheffekten stets ein Signal geringer Halbwertsbreite im hohen Feld liefert und dessen chemische Verschiebung zur genauen Bestimmung des Innendrucks der Probe benutzt wird.

Anhand dieses Porenmodells und den nun beschriebenen Austausch- und Diffusionsprozessen, werden die einzelnen Carbon Blacks hinsichtlich ihrer Struktur und

Oberflächenchemie charakterisiert. Die chemische Verschiebung und Halbwertsbreite werden jeweils in einem gesonderten Kapitel betrachtet (*Kapitel 6.5* und *6.6*).



Abb. 6.2-1 Zuordnung der Resonanzlinien im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum für verschiedene Porenarten im Carbon Black. Die chemische Verschiebung nimmt mit abnehmendem Porenradius zu.

6.3 Porengrößenbestimmung

6.3.1 Intraaggregatporen

Der höchste Aggregationsgrad wird theoretisch durch eine kubisch dichte Anordnung sphärischer Primärpartikel erreicht. Innerhalb der dabei gebildeten Zwischenräume beträgt der maximale Abstand z_{max} eines punktförmigen Teilchens von der Oberfläche genau

$$z_{\max} = \frac{PG}{2} \left[\frac{1}{\sin(109,5^{\circ}/2)} - 1 \right].$$
 (6.3-1)

Die Abstände z_{max} der hier untersuchten Carbon Blacks sind in *Tabelle 6.3-1* aufgeführt. Die kleinste mittlere Primärpartikelgröße besitzt *Black Pearls 2000* mit 12 nm. Der maximale Abstand z_{max} beträgt somit 1,35 nm, also etwa das Dreifache eines Xenondurchmessers (= 0,44 nm). Bei *N550*, dem Ruß mit dem größten Partikeldurchmesser (44 nm) nimmt z_{max} einen Wert von 4,94 nm an, also etwa das 11-fache eines Xenonatoms. Der Abstand zur Partikeloberfläche innerhalb einer dichtgepackten Primärpartikelebene ist ebenfalls linear von der Partikelgröße abhängig und lässt sich berechnen zu

$$z'_{\text{max}} = \frac{PG}{2} \left[\frac{1}{\cos 30^{\circ}} - 1 \right].$$
 (6.3-2)

Für *Black Pearls 2000* entspricht einem maximalen Abstand z'_{max} von 0,93 nm, also etwa zwei Xenondurchmesser. Bei kleinen Primärartikelgrößen werden also leicht Porenradien in molekularen Größenordnungen erreicht. Zur Erklärung des häufig bei Carbon Blacks beobachteten Molekularsiebeffekts, ist die Verwendung eines Netzwerkmodells daher nicht zwingend erforderlich (vgl. *Kapitel 2.3.4*).

Typische Merkmale einer kubisch dichten Anordnung der Primärpartikel bei Carbon Blacks sind hohe Stampfdichten in Verbindung mit einer geringen spezifischen Oberfläche. Ruße mit stark verzweigten Aggregaten zeichnen sich hingegen durch geringe Stampfdichten und große spezifische Oberflächen aus. Die Anordnung der Primärpartikel innerhalb des Aggregates bestimmt also die mittlere Größe der Intraaggregatporen. Da die Aggregate die kleinste dispergierbare Einheit der Carbon Blacks darstellen, bleiben diese Poren auch bei einer Nachbehandlung unverändert. Hingegen können die bei der Agglomeration gebildeten Aggregatzwischenräume (Interaggregatporen) durch nachträgliche Verdichtung der Probe verkleinert werden.

Carbon Black	Abk.	PG /nm	z _{max} /nm
N 550	N5	44	4,94
N 330	N3	28	3,14
Vulcan PF	VPF	19	2,13
Vulcan P	VP	19	2,13
Corax L	CL	23	2,58
Vulcan XC-72R	VXC	30	3,37
Corax L6	CL6	18	2,02
Monarch 1300	M13	13	1,46
Printex XE2	PX2	33	3,66
Black Pearls 2000	BP	12	1,35

Tab. 6.3-1Maximale Abstände z_{max} Porenmitte zur Porenwand in einer kubisch
dichten Anordnung sphärischer Primärpartikel mit dem Durchmesser PG

6.3.2 Porenradius aus Stampfdichte und spezifischer Oberfläche

Ein mittlerer Porenradius \overline{R}_P , der alle innerhalb der Carbon Black Struktur vorkommenden Porenarten und –größen berücksichtigt, lässt sich aus der Stampfdichte ρ_{SD} und der spezifischen Oberfläche σ_s erhalten. Ausgehend von einer mittleren Dichte der Primärpartikel von $\rho_{CB} = 1,85 \text{ g/cm}^3$ ^[1] kann zunächst das spezifische freie Porenvolumen V_P/m_{CB} ermittelt werden.

$$\frac{V_{P}}{m_{CB}} = \frac{1}{\rho_{SD}} - \frac{1}{\rho_{CB}}$$
(6.3-3)

Hierbei ist m_{CB} die Masse des Carbon Blacks. Mit σ_s lässt sich nun das mittlere Volumen/Oberfläche-Verhältnis V_P/S bestimmen, dass sich direktproportional zum mittleren Porenradius \overline{R}_P verhält.

$$\frac{V_{p}}{S} = \frac{V_{P}}{m_{CB}} \cdot \frac{1}{\sigma_{s}} \propto \overline{R}_{P}$$
(6.3-4)

Die so ermittelten Porenradien sind für einige Carbon Blacks in *Tabelle 6.3-2* aufgeführt. Die Werte liegen im Nanometerbereich, sind aber im Vergleich zu den aus der Partikelgröße bestimmten Porenradien (*Tabelle 6.3-1*) um ein Vielfaches größer, da hier nicht nur die kleinstmöglichen Intraaggregatporen, sondern ein über alle Porenarten gemittelter Radius bestimmt wird (s. Porenmodel in *Kapitel 6.2*). Zudem ist bei Carbon Blacks, die im Vergleich zu Zeolithen eine eher ungeordnete Porenstruktur besitzen, eine breite Porengrößenverteilung mehr als wahrscheinlich, da keines der Aggregate bzw. Agglomerate einem zweiten gleicht und somit weder eine Nah- noch eine Fernordnung zwischen den Primärpartikeln existiert. Der mittlere Porenradius \overline{R}_P lässt sich daher theoretisch auch aus dem Schwerpunkt einer Porengrößenverteilungsfunktion $F(R_P)$ bestimmen (s. *Abbildung 6.3-1*):

P3E(P)AP

$$\overline{R}_{P} = \frac{\int F(R_{P}) dR_{P}}{\int F(R_{P}) dR_{P}}$$
(6.3-5)



Abb. 6.3-1 Schematische Darstellung einer Porengrößenverteilungsfunktion. *F*(*R*_p)=Anzahl der Poren mit Radius *R*_p.

Tab. 6.3-2Mittlere Porengrößen aus Stampfdichte und spezifischer Oberfläche.

Carbon Black	$\sigma_{ m s}$ /m ² g ⁻¹	<i>Р</i> ѕ₀ /g·l ⁻¹	R _₽ /nm
N 550	30	345	78,6
N 330	83	370	26,1
Vulcan PF	140	190	33,7
Vulcan P	140	330	17,8
Corax L	150	200	29,7
Vulcan XC-72R	254	100	37,2
Corax L6	265	120	29,4
Monarch 1300	560	260	5,9
Ketjenblack	950	110	9,0
Printex XE2	1000	140	6,6
Black Pearls 2000	1475	150	4,2

6.4 Austausch und Diffusion

6.4.1 Austauschprozesse

Die Selbstdiffusion der Xenonatome führt während des NMR-Experiments zu Austauschprozessen zwischen energetisch unterschiedlichen Bereichen der Carbon Black Strukturen. Die intraporösen Gasteilchen unterliegen dabei drei unterschiedlichen Austauscheffekten, die die chemische Verschiebung und Halbwertsbreite der Resonanzlinien nachhaltig beeinflussen (s. *Abbildung 6.4-1*):

- 1. Austausch zwischen adsorbiertem und freien Zustand innerhalb einer Pore
- 2. Austausch zwischen den einzelnen Poren
- 3. Austausch zwischen intra- und extraporösen Bereichen

Es ist anzunehmen, dass die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge innerhalb einer Pore oberhalb der kritischen Temperatur des Xenons so schnell sind, dass mit der ¹²⁹Xe-NMR-Spektroskopie zwischen beiden Zuständen nicht unterschieden werden kann. Daher liefert dieser Austauschprozess nur eine Resonanzlinie mit einer chemischen Verschiebung δ_P im Schwerpunkt der einzelnen Resonanzsignale ohne Austausch, d. h. der chemischen Verschiebung der adsorbierten (δ_A) und der in der Porenmitte befindlichen Xenonatome (δ_M) (s. *Prozess 1.* in *Abbildung 6.4-1*).



Abb. 6.4-1 Austauschprozesse der Xenonatome in porösen Carbon Black Strukturen.
1. innerhalb einer Pore, 2. zwischen verschiedenen Poren, 3. zwischen intra- und extraporösen Bereichen, 4. Adsorption und Desorption an der externen Oberfläche.

Die Diffusionsmessungen zeigen, dass die intraporösen Xenonatome trotz gehinderter Diffusion, während des NMR-Experiments Entfernungen von mehreren hundert Primärpartikelgrößen zurücklegen können (Tabelle 5.5-2). Sie durchwandern dabei Porenbereiche mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, wie sie z. B. durch unterschiedliche Porenradien R_P hervorgerufen werden können (*Prozess 2*). Eine schneller Austausch zwischen diesen Bereichen führt zu einer Resonanzlinie mit einer mittleren chemischen Verschiebung $\delta_p(R_P)$ (s. Abbildung 6.4-2). Ein langsamer Austausch führt hingegen zu einer inhomogenen Linienverbreiterung, bzw. bei sehr langsamen bzw. ausbleibendem Austausch zu einer Signalaufspaltung, wobei die einzelnen Resonanzlinien, dem beschriebenen Porenmodell nach zuvor (Abbildung 6.2-1), jeweils einer Porenart zugeordnet werden können.

Dies ist z. B. im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von *Vulcan P*, *Vulcan PF*, *Corax L*, *Corax L*6 und *Monarch 1300* bei Drücken über 12 bar zu beobachten. Hier ist jeweils ein zweites Resonanzsignal geringer Intensität und hoher Halbwertsbreite um 200 ppm zu finden, dass erst mit zunehmender Xenondichte und abnehmender Austauschrate sichtbar wird (s. Druckabhängigkeit bei *Vulcan PF*) und auf eine zweite Porenart schließen lässt. Eine genaue Zuordnung dieses Signals erfolgt in *Kapitel 6.5.5*).



Abb. 6.4-2 Koaleszenz verschiedener Resonanzlinien durch Austauscheffekte zu einer einzigen Linie im Schwerpunkt des NMR-Spektrums. (vgl. Abbildung 6.2-1).

Als charakteristische Größe ist hier die *Austauschrate* zu nennen, die die Anzahl der austauschenden Gasteilchen pro Zeiteinheit angibt und von der Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen und den geometrischen Ausdehnungen der jeweiligen Porenbereiche abhängt. Je größer die einzelnen, homogenen Porenbereiche sind und je kleiner die Diffusionsgeschwindigkeit ist, desto geringer ist die Austauschrate. Ebenso ist das Adsorptions- bzw. Retentionsverhalten der Carbon Blacks von Bedeutung, dass entsprechend dem Lennard-Jones-Potential in Mikroporen mit dem abnehmendem Porenradius zunimmt (vgl. *Kapitel 3.2.1*).

Ein dritter zu erwähnender Austauschprozess ist bei den oberflächennahen Xenonatomen zu erwarten, die zwischen den intra- und extraporösen Bereichen austauschen können (s. *3.* in *Abbildung 6.4-1*). Die Austauschrate ist aber bei porösen Carbon Blacks zu gering, als dass hier ein gemitteltes Resonanzsignal zu beobachten wäre. Daher ist bei den hier untersuchten Carbon Blacks stets eine deutliche Signalaufspaltung in intra- und extraporöse Xenonpools zu beobachten (*Abbildung 5.2-1*).

Adsorptions- und Desorptionsvorgänge der Xenonatome an der externen Festkörperoberfläche bilden einen weiteren Austauschprozess, der aber aufgrund der sehr hohen Austauschrate nur zu einem Resonanzsignal führt, dass aufgrund der chemischen Verschiebung ausschließlich dem freien Xenonatomen zugeordnet wird (*Prozess 4*).

Austauschprozess	Austausch	Auswirkung
1. Innerhalb einer Pore	sehr schnell	eine schmale Linie, $\delta_p(R_p)$
 Zwischen Poren mit verschiedenen R_p 	sehr schnell langsam	eine schmale Linie, $\delta_p(\overline{R}_P)$ eine inhomogen verbreiterte Linie, $\delta_p(\overline{R}_P)$
	sehr langsam	Signalaufspaltung, $\delta_p(R_p)$
3. Intra- und extraporöser Bereich	sehr langsam, vernachlässigbar	Signalaufspaltung, $\delta_p(R_p)$, $\delta_r(p)$
4. an externer Oberfläche	sehr schnell langsam	eine schmale Linie, δ _f (p) Linienverbreiterung, δ _f (p)

Tab. 6.4-1Austauschprozesse und Auswirkung auf das ¹²⁹Xe-NMR-Signal derIntra- und extraporösen Xenonatome (s. Abbildung 6.4-1).

Wie bereits erwähnt wurde, können die Austauschvorgänge innerhalb der Carbon Black Struktur über Diffusionsmessungen der Xenonatome direkt beobachtet werden. Unter diesem Gesichtspunkt sollen im Folgenden die Ergebnisse der druck- und diffusionszeitabhängigen Messungen im einzelnen näher erläutert werden.

6.4.2 Freie Selbstdiffusion

Die Selbstdiffusion der Xenonatome in reiner Gasphase ist stark druckabhängig. So ist bei einer Druckerhöhung von 1 auf 21,2 bar eine Abnahme des Xenon-Diffusionskoeffizienten um mehr als zwei Größenordnungen von 5,71·10⁻⁶ auf 2,6·10⁻⁸m²/s zu beobachten (*Tabelle 5.5-1*). Die Abnahme erfolgt nach *Abbildung 5.5-1a* nichtlinear und lässt die Vermutung zu, dass bei Drücken über 21 bar ein Grenzwert erreicht wird, der z. B. dem flüssigen Xenon zugeordnet kann. Die mittlere freie Weglänge $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ nimmt hingegen bis 21 bar direktproportional mit dem Druck ab (s. *Abbildung 5.5-1b*). Entsprechend der kinetischen Gastheorie kann dies auf eine lineare Abnahme der mittleren Teilchengeschwindigkeit $\sqrt{\langle c^2 \rangle}$ bzw. linearen Zunahme der Stoßfrequenz v_s zwischen zwei kollidierenden Xenonatomen zurückgeführt werden.

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx \frac{\sqrt{\langle c^2 \rangle}}{v_{\rm S}} \tag{6.4-1}$$

In gleicher Weise lässt sich der von Jameson et al. beschriebene lineare Zusammenhang zwischen der ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung und der Xenondichte bzw. -druck für p < 50 bar erklären.^[78] Auch hier führt die mit dem Druck zunehmende Stoßfrequenz zu einem linearen Anstieg der chemischen Verschiebung (vgl. *Kapitel 4.3.2*).

6.4.3 Diffusion intraporöser Xenonatome

Im heterogenen System Xenon – Carbon Black sind die Diffusionskoeffizienten des intraporösen Xenons mit z. B. $8,6\cdot10^{-9}$ m²/s bei *Black Pearls 2000* (10,9 bar) und $28,3\cdot10^{-9}$ m²/s (*Vulcan PF*, 14 bar) deutlich kleiner als die der reinen Xenonprobe im vergleichbaren Druckbereich (724·10⁻⁹ m²/s, s. *Tabelle 5.5-1* und *5.5-2*). Dennoch liegen sie um zwei bis drei Größenordnungen über den Werten der Xenon-Diffusion in Polymeren, bei denen durch die engmaschigen Polymerketten eine besonders starke

Behinderung der diffundierenden Xenonatome zu beobachten ist.^[117] Die intraporösen Gasteilchen weisen also trotz der Wechselwirkungen mit den Porenwänden eine hohe Mobilität auf und entsprechen daher im Diffusionsverhalten eher dem freien ("gas-like") als dem adsorbierten Xenon ("solid-like") (vgl. *Kapitel 4.3.9*).

Dies wird auch bei der Betrachtung der mittleren freien Weglänge $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ deutlich, die bei einer Diffusionszeit von 10 ms im Mikrometerbereich liegt und entsprechend den abnehmenden mittleren Porenradien von *Vulcan PF* (41,2 µm), über *Ketjen Black* (24,7 µm) nach *Black Pearls 2000* (22,7 µm) abnimmt (*Tabelle 5.5-2*). Die Partikelgrößen und Interpartikelabstände liegen aber im Nanometerbereich, so dass davon auszugehen ist, dass die intraporösen Xenonatome, auch in kurzen Zeitintervallen, Distanzen von mehr als tausend Partikeldurchmessern durchwandern und so zwischen zahlreichen Poren und Adsorptionsplätzen austauschen können. Infolgedessen sind alle ¹²⁹Xe-NMR-Parameter, wie z. B. chemische Verschiebung, Halbwertsbreite und Relaxationszeiten, stets als Mittelwerte der energetisch unterschiedlichen Positionen inner- und außerhalb der Carbon Black Matrix zu betrachten.

Dies ist ebenso für den Diffusionskoeffizienten gültig, der stets als Mittelwert von allen diffundierenden Xenonatomen zu betrachten. Der Austausch zwischen Bereichen schneller (freier) und langsamer (gehinderter) Diffusion kann dabei zu einer Erhöhung bzw. Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten führen. Daher werden auch für die extraporösen Xenonatome ein im Vergleich zur freien Diffusion kleinerer Diffusionskoeffizient gefunden (*Tabelle 5.5-1*), weil ein Teil der Gasteilchen im Zeitraum Δ an der externen Adsorbentoberfläche adsorbiert wird oder mit den intraporösen Xenonatomen, die einer gehinderten Diffusion unterliegen, austauscht. So ist der Diffusionskoeffizient der extraporösen Xenonatome bei *Black Pearls 2000* im vergleichbaren Druckbereich (10,9 bar) mit 6,6·10⁻⁸ m²/s deutlich kleiner als in der reinen Gasphase (72,4·10⁻⁸ m²/s, 12 bar).^[97]

6.4.4 Druckabhängigkeit der Diffusion

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gasteilchen innerhalb der Poren nimmt, wie bei der freien Diffusion in einer reinen Xenongasprobe, mit zunehmendem Xenondruck bzw. Xenondichte ab. So ist bei *Black Pearls 2000* und einer Druckerhöhung von 1,9 auf 17,7 bar eine Halbierung des Diffusionskoeffizienten von 10,71 auf 5,56·10⁻⁹ m²/s zu

beobachten (*Tabelle 5.5-3*). Die zunehmende Xenondichte führt zu verstärkten Xenon-Xenon- und Xenon-Wand-Stößen, die die in \varDelta zurückgelegte freie Weglänge und somit die Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzen, und die Aufenthaltsdauer der Xenonatome innerhalb der Porenstrukturen verlängern. Durch die vermehrten Xenon-Wand-Kollisionen innerhalb einer Pore ist mit abnehmendem D_P eine Zunahme der chemischen Verschiebung verbunden (*Abbildung 6.4-3a*). Ebenso verringert sich die Austauschrate zwischen den Bereichen unterschiedlicher chemischer Verschiebung und es ist kommt zu einer inhomogenen Linienverbreiterung des ¹²⁹Xe-NMR-Signals, die zwischen 3,1 und 17,7 bar linear mit abnehmendem Diffusionskoeffizienten zunimmt (s. *Abbildung 6.4-3b*).



Abb. 6.4-3 Zusammenhang zwischen dem Xe-Diffusionskoeffizienten $D_P(p_{Xe})$ und **(a)** der chemische Verschiebung, **(b)** der Halbwertsbreite in Black Pearls 2000.

Bei Drücken bis 8 bar ist eine deutliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten auf ca. zwei Drittel des ursprünglichen Wertes bis zu beobachten. Ab 8 bar ändert sich der Diffusionskoeffizient nur noch geringfügig und erreicht bei 17,7 bar mit 5,56·10⁻⁹ m²/s annähernd einen Grenzwert (*Abbildung 5.5-3*). Letzteres deutet darauf hin, dass auch mit zunehmendem Druck die Xenondichte innerhalb der Porenstruktur konstant bleibt, was schließlich auf eine konstante Austauschrate zwischen intra- und extraporösem Xenon zurückzuführen ist.

Der Diffusionskoeffizient und somit die Mobilität der intraporösen Xenonatome ist aber bei hohen Drücken noch relativ groß. Auch Raftery et al. haben bei Xenondiffusionsmessungen in Zeolithen zeigen können, dass trotz hoher Ladungsdichten eine schnelle Diffusion innerhalb der Porenstruktur zu beobachten ist. ^[67] Sie ermittelten einen Xenon-Diffusionskoeffizienten von 1·10⁻⁹ m²/s, der hier mit den Ergebnissen von *Black Pearls 2000* bei 10,9 bar und langen Diffusionszeiten (200 ms) vergleichbar ist $(D_p = 3,27 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{g}).$

6.4.5 Gehinderte Diffusion

Die diffusionszeitabhängigen Messungen in Black Pearls 2000 weisen deutlich auf eine gehinderte Diffusion der intraporösen Xenonatome hin (Abbildung 5.5-4). Bei kleinen Diffusionszeiten (\leq 20 ms) ist eine schnelle Abnahme des Diffusionskoeffizienten D_P zu beobachten, wobei der weitere Kurvenverlauf das Erreichen eines Grenzwertes bei Δ > 200 ms vermuten lässt. Während einer kurzen Diffusionszeit kollidieren nur wenige Xenonatome mit den Porenwänden, so dass im Mittel alle Xenonatome einer nahezu freien Selbstdiffusion und ein hoher Diffusionskoeffizient erhalten wird. Mit zunehmender Diffusionszeit nimmt die Zahl der Xenonatome zu, die eine gehinderte Diffusion erfahren, und der Diffusionskoeffizient wird somit kleiner (vgl. Abbildung 3.3-1). Bei langen Diffusionszeiten erleiden alle Xenonatome die aleiche Hinderung ihrer Diffusionsbewegung und D_p erreicht einen Grenzwert, der größer null ist, da es sich um eine offene, aber weitverzweigte Porenstruktur handelt.

Diese Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Diffusionszeit macht aber auch deutlich, dass die intraporösen Xenonatome nicht mit den extraporösen austauschen, d. h., die Porenstruktur kann für die Xenonatome währen des NMR-Experiments als abgeschlossen angesehen werden (s. $D_{zyl}(\Delta)$ in Abbildung 3.3-2). Bis 200 ms wird jedoch kein Grenzwert erreicht, der nach der Theorie von Mitra et al. die Tortuosität des Systems beschreiben würde (Kapitel 3.3).^[50] Dieser Grenzwert und die dabei zurückgelegte mittlere freie Weglänge entsprächen der Ausdehnung des verzweigten Porensystems und würde die Aggregat- bzw. Agglomeratgröße der Carbon Blacks wiederspiegeln. In 200 ms legen die Xenonatome in Black Pearls 2000 eine mittlere Weglänge von 62,6 µm zurück, die etwa den Durchmessern von etwa 5200 Primärpartikeln (PG = 12 nm) entspricht. Diese Werte liegen in der üblichen Größenordnung für Aggregate und Agglomerate in Carbon Blacks, die eine Ausdehnung von wenigen Mikrometern bis zu einem Millimeter aufweisen können (aus AFM-Messungen).^[1] Man kann also davon ausgehen, dass die Xenonatome in diesem Zeitraum die Grenzen der Aggregate erreichen und mit benachbarten Inter- und Intraaggregatporen austauschen können. 2D-Austausch-Experimente an Blends aus den Carbon Blacks N110, N347 und N472 haben z. B. gezeigt, dass bis 6 ms kein Austausch zwischen den Aggregaten der einzelnen Komponenten stattfindet und erst ab 100 ms ein merklicher Austausch zu beobachten ist.^[118]

Im Allgemeinen würden großporige und wenig verzweigte Strukturen zu einer nahezu ungehinderten Diffusionsbewegung der Gasteilchen beitragen und so im Langzeitbereich $(\Delta \rightarrow \infty)$ größere Diffusionskoeffizienten liefern. Hingegen sind bei stark verzweigten Systemen und kleinen Porengrößen kleine Diffusionskoeffizienten zu erwarten, die bereits bei vergleichsweise kurzen Diffusionszeiten einen Grenzwert erreichen.

6.5 Die ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung in Carbon Black

6.5.1 Einfluss der spezifischen Oberfläche

In der ¹²⁹Xe-NMR-Spektroskopie wird die ¹²⁹Xe-Resonanzverschiebung besonders stark von der Porengröße und Morphologie eines Festkörpers beeinflusst. Ein charakteristischer Parameter ist die spezifische Oberfläche σ_s , deren Einfluss auf die chemische Verschiebung δ_p im Folgenden untersucht wird. Die Arbeiten dazu wurden bereits von Frau Sperling-Ischinsky begonnen und in dieser Arbeit fortgeführt.^[100]

In *Abbildung* 6.5-1 ist die chemische Verschiebung δ_p als Funktion der spezifischen Oberfläche graphisch dargestellt. Bei den Rußen mit geringerer spezifischer Oberfläche ($\leq 300 \text{ m}^2/\text{g}$) ist eine Zunahme von δ_p mit steigendem σ_s zu beobachten. Die Werte liegen zwischen ca. 0 ppm für *Graphit* ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) und 90 ppm für *Vulcan P* (140 m²/g). Oberhalb von 500 m²/g nimmt δ_p unabhängig von σ_s Werte zwischen 81 ppm (*Ensaco 52, 1100 m*²/g) und 132 ppm (*Black Pearls 2000, 1475 m*²/g) an (*Tabelle 5.2-1*).

Wie bereits in anderen Arbeiten darauf hingewiesen wurde, ist zwischen der chemischen Verschiebung der intraporösen Xenonatome und der spezifischen Oberfläche kein direkter Zusammenhang zu beobachten.^[103,119] Der Kurvenverlauf in *Abbildung 6.5-1* deutet jedoch darauf hin, dass die hier untersuchten Carbon Blacks bzgl. der spezifischen Oberfläche in zwei Kategorien unterteilt werden können: zur ersten Kategorie gehören die Ruße mit bis zu 300 m²/g, deren ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung annähernd linear mit σ_s zunimmt. Zur zweiten Kategorie können schließlich Ruße mit mehr als 500 m²/g gezählt werden, deren chemische Verschiebung scheinbar unabhängig von σ_s Werte zwischen

100 und 132 ppm annehmen kann. Die relativ hohen spezifischen Oberflächen dieser Ruße weisen auf poröse Primärpartikel hin, die entsprechend dem hier vorgestellten Porenmodell zu einer Tieffeldverschiebung der aufgrund von Austauscheffekten gemittelten Resonanzlinie führen. Die Intrapartikelporen sind strukturell ähnlich zueinander, so dass die chemische Verschiebung auch bei verschiedenen Carbon Blacks ähnliche Werte annimmt und es so zu einer scheinbaren Unabhängigkeit von der spezifischen Oberfläche kommt.



Abb. 6.5-1 Chemischen Verschiebung δ_p als Funktion der spezifischen Oberfläche σ_s . Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit denen von Sperling-Ischinsky.^[100] Die unterbrochene Linie gibt nur den im Text beschriebenen Trend wieder und hat keine mathematische Bedeutung.

Kleinere chemische Verschiebungen werden beobachtet, wenn relativ große Intra- und Interaggregatporen vorhanden sind, die durch die zuvor beschriebenen Austauschprozesse während des NMR-Experiments zugänglich sind. So liegt δ_p von *Vulcan P* (90 ppm) um ca. 20 ppm über dem Wert von *Vulcan PF* (73 ppm), obwohl beide Ruße mit 140 m²/g die gleiche spezifische Oberfläche besitzen. Sie unterschieden sich aber in der Stampfdichte, die bei *Vulcan P* mit 330 g/dm³ fast doppelt so groß (*Vulcan PF*: 190 m²/g) und somit kleinere Interaggregatporen besitzt. Die chemische Verschiebung nimmt also mit steigender Kompression der Probe zu.^[139] Ähnlich verhält es sich mit *Conductex 40-220* (1075 m²/g, 119,4 ppm) und *Ensaco 52* (1100 m²/g, 80,8 ppm), die eine vergleichbare spezifische Oberfläche haben, die chemischen Verschiebungswerte aber um ca. 40 ppm voneinander abweichen. Auch bei *Corax L6* liegt der experimentell ermittelte Wert mit 52,5 ppm viel niedriger, als es bei einer spezifischen Oberfläche von 265 m²/g zu erwarten ist. Wiederum sind es hier große Interaggregatporen, die zu einer Verringerung der chemischen Verschiebung beitragen. Daraus folgt schließlich, dass die zur ersten Kategorie gehörenden Carbon Blacks nichtporöse Primärpartikeln besitzen, bei denen eine Zunahme der spezifischen Oberfläche nur durch Verringerung der Partikelgröße und somit der Intraaggregatporen erfolgt. Der genaue Zusammenhang zwischen Porengröße und chemischen Verschiebung wird daher in den folgenden Kapiteln ausführlich untersucht.

Der Vergleich mit den Ergebnissen von Sperling-Ischinsky zeigt, dass die jeweils ermittelten ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebungen des selben Carbon Blacks um bis zu 25 % (s. *Printex XE2, Tabelle 5.2-1*) voneinander abweichen können. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass unterschiedliche Methoden bei der Spektrenreferenzierung eine Variation der chemischen Verschiebung verursachen können. Im Gegensatz zu dieser Arbeit wird bei Sperling-Ischinsky die Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung nicht berücksichtigt, wobei das Resonanzsignal der extraporösen Xenonatome stets auf 0 ppm festgelegt wird. Dies hat zur Folge, dass die Ergebnisse für δ_p , je nach Referenzierungsmethode, um ca. 0,542 ppm/bar voneinander abweichen können. Bei einer Probe mit beispielsweise 18 bar Xenongasdruck würde der Unterschied etwa 10 ppm betragen.

6.5.2 Einfluss der Porengröße

6.5.2.1 Mittleres V_P/S-Verhältnis

In Bezug auf das in *Kapitel 6.2* vorgestellte Porenmodell und unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Austauscheffekten, soll im Folgenden die Abhängigkeit der ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung von dem mittleren Porenvolumen/Oberfläche-Verhältnis aus *Tabelle 6.3-2* untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass die Wechselwirkungen der intraporösen Xenonatome innerhalb einer Pore, und somit die chemische Verschiebung δ_p , unter isobaren und isothermen Bedingungen mit zunehmender Oberfläche *S* und abnehmendem Porenvolumen V_p zunimmt. Daraus ergibt sich folgende Proportionalität:

$$\delta_{\rho} \propto \frac{S}{V_{P}} \propto \frac{1}{\overline{R}_{P}}$$
(6.5-1)

Dabei vorausgesetzt, dass intraporösen Xenonatome wird die schnellen Austauschprozessen unterliegen und im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum nur eine Resonanzlinie zeigen, mit einer chemischen Verschiebung δ_{p} , die einem gemittelten, halben Porenwandabstand \overline{R}_P entspricht. In Abbildung 6.5-2 ist daher δ_p aus Tabelle 5.2-1 gegen $1/\overline{R}_P$ aus Tabelle 6.3-2 aufgetragen. Hierbei zeigt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit von δ_p zum Kehrwert 1/ R_P . Als Ursache kann wiederum die Kollisionsfrequenz der Xenonatome mit der Porenoberfläche genannt werden, die umso größer ist, je kleiner die Porenwandabstände und somit der freie Diffusionsweg der Xenonatome ist.^[118] Durch die hohen Kollisionsfrequenzen treten vermehrt van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Adsorbent- und Adsorbatmolekülen auf, die zu einer stärkeren Entschirmung der Xenonatome, und damit zu höheren chemischen Verschiebungen führen.



Abb. 6.5-2 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Kehrwert des mittleren halben Porenwandabstand \overline{R}_P (Tabelle 6.3-2). Xenondruck: 8 bis 20 bar (s. Tabelle 5.2-1). Steigung der Geraden: 346,3 ± 45,1 ppm·nm. Achsenabschnitt: $\delta_P(\overline{R}_P \to \infty) = 56,0 \pm 4,9$ ppm.

Dennoch ist eine eindeutige Korrelation zwischen δ_P und \overline{R}_P nach der in *Gleichung 6.5-1* gemachten Vorhersage nicht gegeben. Insbesondere bei den Rußen mit kleinen spezifischen Oberflächen (< 200 m²/g) und vergleichbaren mittleren Porenradien sind Unterschiede von bis zu 30 ppm zu beobachten. Diese können u. a. auf eine fehlerhafte spezifische Oberflächen und/oder Stampfdichte zurückzuführen sein. Dabei ist die Stampfdichte eine empfindliche Größe, die leicht bei der Probenvorbereitung durch Mahlen oder Pressen verändert werden kann.

6.5.2.2 Intraaggregatporen

Wie bereits erwähnt wurde wird eine hoher Aggregationsgrad der Primärpartikel bei einer kubisch dichten Anordnung erreicht. Die maximalen halben Interpartikelabstände z_{max} innerhalb dieser Aggregate verhalten sich proportional zum mittleren Partikelradius und sind für einige der hier untersuchten Carbon Blacks in *Tabelle 6.3-1* zusammengefasst. In *Abbildung 6.5-3* ist die chemische Verschiebung δ_P gegen $1/z_{max}$ aufgetragen und es zeigt sich eine, im Vergleich zum mittleren S/V_p -Verhältnis, eindeutige lineare Abhängigkeit (vgl. *Abbildung 6.5-2*). Deutliche Abweichungen von der Geraden sind nur bei den Rußen *Vulcan PF* (VPF), *Corax L6* (CL6) und *Printex XE2* (PX2) zu beobachten.

Die reziproke Abhängigkeit zwischen δ_P und z_{max} macht deutlich, dass die Primärpartikel der meisten Carbon Blacks eine regelmäßige Aggregatstruktur bilden, in der die kubischdichte Anordnung vermutlich vorherrschend ist. Die Ausdehnung der homogenen Porenbereiche ist dabei so groß, dass Austauschprozesse mit Bereichen geringerer oder höherer chemischer Verschiebung trotz hoher Diffusionsgeschwindigkeit der Xenonatome nicht stattfinden.

Abweichungen von der Linearität weisen bei niedrigeren chemischen Verschiebungen auf höhere Verzweigungs- oder, wie im Fall von *Vulcan PF* und *Corax L6*, auf geringere Agglomerationsgrade hin. Die Stampfdichten bei diesen Rußen sind mit 190 bzw. 120 g/dm³ daher relativ gering. Hingegen führt die Mikroporosität der Primärpartikel in *Printex XE2* trotz großer Primärpartikelgröße zu verstärkten Wechselwirkungen zwischen den Xenonatomen und der Porenoberfläche und somit entgegen dem Trend zu einer relativ hohen chemischen Verschiebung von 100 ppm.



Abb. 6.5-3 Abhängigkeit der ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung vom Abstand z_{max} bzw. von der Partikelgröße PG. Mit Ausnahme von Corax L6 (CL6), Vulcan PF (VPF) und Printex XE2 (PX2) ist eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Kehrwert 1/ z_{max} bzw. 1/PG zu beobachten. Xenondruck: 8 bis 20 bar (s. Tabelle 5.2-1). Steigung der Geraden: 154,6 ± 1,1 ppm·nm. Achsenabschnitt: $\delta_P(z_{max} \rightarrow \infty) = 16,9 \pm 0,5$ ppm.

Mit Hilfe der Regressionsgeraden aus *Abbildung 6.5-3* kann schließlich bei bekannter chemischer Verschiebung, und unter der Annahme eines hohen Aggregationsgrades, die mittlere Primärpartikelgröße eines Carbon Blacks bestimmt werden. Der Achsenabschnitt entspricht dabei unter isobaren und isothermen Bedingungen der ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung der Xenonatome, die mit vergleichbarer Kollisionsfrequenz auf eine einzelne Primärpartikeloberfläche auftreffen.

6.5.3 Einfluss der Oberflächenchemie

Der Einfluss der Oberflächenchemie auf die chemische Verschiebung ist umstritten und wird meist als ein zu vernachlässigender Faktor angesehen. Springuel-Huet et al. bezeichnen die chemische Verschiebung im Henryschen Druckbereich (δ_0) als eine charakteristische Größe für die Oberflächenchemie poröser Feststoffe, weil hierbei die Porengröße und -struktur zu vernachlässigen sind.^[71] Für Carbon Blacks mit geringem

Heteroatomanteil, wie die hier untersuchten Furnace Blacks, kann δ_0 als konstant angenommen werden.

Weitere ¹²⁹Xe-NMR-Untersuchungen der Oberflächenkonzentration von Heteroatomgruppen und radikalischen Zentren in porösen Festkörper sind in der Literatur zu finden. Simonov beobachtete z. B. bei einer Erhöhung der Oberflächenkonzentration elektronegativer Heteroatome (Sauerstoff, Chlor) um 1 µmol/m², eine Zunahme von δ_0 von 6-8 ppm.^[119] Diese Zunahme ist auf den elektronenziehenden Effekt der Heteroatome zurückzuführen, die eine verstärkte Lokalisierung der aromatischen Elektronen und somit eine Positivierung der Kohlenstoffatome verursachen. In gleicher Weise ist mit steigender Konzentration azider Oberflächengruppen eine Zunahme von δ_0 verbunden.^[103]

Connor et al. untersuchten die Hydroxylgruppenkonzentration auf mikroporösen Silica-Oberflächen, konnten aber keinen Einfluss auf die ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung feststellen.^[120] Sie schlossen daraus, dass die Xenonatome sehr schnell zwischen adsorbiertem und freiem Zustand austauschen und die Oberflächenchemie hinsichtlich der chemischen Verschiebung eine untergeordnete Rolle spielt.^[118,120] Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Beeinflussung der elektrischen Oberflächeneigenschaften durch basische Heteroatomgruppen mit elektronenliefernden Eigenschaften (+M-Effekt), im Vergleich zu sauren Gruppen, im aromatischen bzw. radikalischen System eher gering einzustufen sind. Somit ist eine Änderung der ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung mit steigender Hydroxylgruppenkonzentration auch nicht zu erwarten.

Kohlenstoffe an den Kanten und in den amorphen Bereichen der Graphitebenen ohne Heteroatome bilden meist radikalische Zentren, die für den paramagnetischen Charakter der Carbon Blacks verantwortlich sind (vgl. *Kapitel 4.1.9*). Die Stabilität dieser Zentren steigt mit zunehmendem aromatischen Charakter und sie sind daher bei Graphitebenen mit großer Ausdehnung und somit bei großen Primärpartikeln bevorzugt zu finden. Stark lokalisierte Radikale sind hingegen instabil und führen zu einer schnellen Chemisorption elektrophiler Heteroatomgruppen, wie z. B. Sauerstoffgruppen. Diese zeigen durch den elektronenziehenden Effekt wiederum eine stabilisierende Wirkung und tragen so zu einer verstärkten Lokalisierung der Radikale bei. Daher ist mit steigender Oxidgruppenkonzentration eine lineare Abnahme der Radikalkonzentration zu beobachten.^[121]

Bei den hier untersuchten Furnace Blacks ist die Oberflächenkonzentration der Heteroatome relativ gering. Entsprechend den Herstellerangaben beträgt der Kohlenstoffgehalt zwischen 98 und 99 Gew.% (*Tabelle 9.1-1*). Die pH-Werte liegen

hauptsächlich zwischen 7 und 9,5 und weisen auf eine geringe Anzahl an basischen Oberflächengruppen hin, die aber nach den obigen Überlegungen keinen Einfluss auf die ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung haben und daher bei der Interpretation der Spektren vernachlässigt werden können.

6.5.4 Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung

Die Druck- bzw. Dichteabhängigkeit der ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung wird nach McGrath bei Temperaturen oberhalb des kritischen Wertes in erster Linie von der Kollisionsfrequenz der Gasteilchen mit der Porenoberfläche bestimmt.^[118] Diese nimmt entsprechend mit zunehmender Dichte innerhalb der Poren zu und steigt umso schneller an je kleiner die mittleren Abstände der Porenwände sind.

Bei den hier untersuchten Carbon Blacks nimmt die chemische Verschiebung bis 2 bar linear mit ca. 20 ppm/bar in einem weitaus stärkeren Maße zu, als es bei der homogen Xenongasphase mit 0,542 ppm/bar zu beobachten ist.^[78] Die Wechselwirkungen mit der Adsorbentoberfläche führen dabei zu höheren chemischen Verschiebungen, die mit zunehmendem Druck bzw. Dichte linear zunehmen. Die Ergebnisse sind mit denen von Suh et al.^[103] vergleichbar, die bei kleinen Xenondichten ebenfalls eine lineare Zunahme der chemischen Verschiebung mit steigender Xenonkonzentration auf der Carbon Black Oberfläche beobachteten. Auch bei der Xenon-Adsorption in Zeolithen wurde bis zu einer massenspezifischen Adsorbatmenge von 3 mmol/g eine linearer Anstieg in δ_p beobachtet.^[122] Dieser Kurvenverlauf ist mit den Isothermen von Langmuir und Dubinin vergleichbar, die bei niedrigen Drücken ebenfalls eine annähernd lineare Zunahme des Adsorptionsgrades mit dem Druck beschreiben (s. *Kapitel 6.5.6*).

Bis 2 bar ist bei den Rußen *Vulcan PF*, *Vulcan PF*, *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* jeweils die gleiche chemische Verschiebung zu finden (*Abbildung 5.3-3*), so dass man davon ausgehen kann, dass sich δ_p in diesem Druckbereich unabhängig von der Porenstruktur verhält und in erster Linie von der Oberflächenchemie bestimmt wird. Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbent sind also bei kleinen Dichten äquivalent und unabhängig von der Porengröße und zeugen von einer Porengrößen unabhängigen Adsorptions- und Desorptionsrate.^[119]

Bei Raumtemperatur ist die kinetische Energie der Gasteilchen allerdings so groß, dass hohe Diffusionsgeschwindigkeiten von über 1·10⁻⁸m²/s gefunden werden und somit von einer Aufenthaltsdauer an der Porenwand ausgegangen werden kann, die zu gering ist, als das verstärkte Wechselwirkungen mit Heteroatomgruppen auf der Carbon Black Oberfläche zu einer starken Beeinflussung der chemischen Verschiebung führen könnten. Andererseits kann man davon ausgehen, dass sich genannten Carbon Blacks bzgl. ihrer Oberflächenchemie nicht wesentlich voneinander unterscheiden, da es sich hierbei ausschließlich um Leitfähigkeitsruße mit geringem Heteroatomanteil handelt.

Aber auch über die Geometrie der Poren lässt sich die Zunahme der chemischen Verschiebung mit dem Druck erklären. Vereinfacht kann angenommen werden, dass in Carbon Blacks sphärische und zylindrische Poren, sowie Schichtzwischenräume zu finden sind. Das Volumen einer solchen Pore nimmt dabei mit dem Radius jeweils kubisch, quadratisch bzw. linear zu. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Xenonatome über den gesamten Porenraum steigt dadurch in sphärischen und zylindrischen Poren die relative Anzahl der Xenonatome in Wandnähe stärker an als in der Porenmitte. Mit zunehmender Xenondichte wird diese Anzahl weiter erhöht und die mittlere chemische Verschiebung wird entsprechend größer. Bei den hier untersuchten Carbon Blacks sind aber keine Unterschiede in der mittleren Porengeometrie zu erwarten, so dass die Zunahme der chemischen Verschiebung im Niederdruckbereich (< 3 bar) bei allen Proben gleich groß ist.

Der Grenzwert der chemischen Verschiebung wird schließlich erreicht, wenn die Dichte innerhalb der Poren auch mit zunehmendem Druck konstant bleibt, was auf einen konstanten Austausch der Gasteilchen zwischen intra- und extraporösen Bereichen hindeutet.^[120] Dieser Grenzwert liegt umso höher, je kleiner der mittlere Porenradius ist und wird bei den hier untersuchten Rußen in der Reihenfolge *Vulcan PF (1)* (ca. 5 bar), *Vulcan P* (ca. 11 bar), *Printex XE2* (ca. 13 bar), *Black Pearls 2000* (ca. 18 bar) und *Vulcan PF (2)* (ca. 21 bar) erreicht. Die chemische Verschiebung kann also bei vollständig gefüllten Poren und unter isothermen Bedingen auch als Maß für das V_P/S-Verhältnis der Carbon Blacks bezeichnet werden.

6.5.5 Signalaufspaltung bei Vulcan PF zu tieferem Feld

Eine zusätzliche Signalaufspaltung zu tieferem Feld ist bei den Rußen Vulcan P und PF, Corax L und L6 sowie Monarch 1300 zu beobachten (Abbildung 5.2-1), wobei jeweils ein weiteres ¹²⁹Xe-NMR-Signal der intraporösen Xenonatome im Bereich von 190 bis 203,7 ppm (10 – 20,6 bar) zu finden ist (*Tabelle 5.2-1* u. *Abbildung 5.2-1*). Bei der Betrachtung der druckabhängigen ¹²⁹Xe-NMR-Spektren von *Vulcan PF* wird deutlich, dass diese Resonanzlinie durch Aufspaltung aus der Hauptresonanzlinie im höheren Feld hervorgeht (*Abbildung 5.3-3*) und im vergleichbaren Druckbereich die gleiche chemische Verschiebung wie die der anderen Ruße aufweist (*Tabelle 5.3-1*). Es handelt sich also bei allen Rußen um die gleichen Adsorptionsplätze bzw. um die gleiche Porenart. Der mittlere Porenradius bei einer chemische Verschiebung von 203,7 ppm würde unter Berücksichtigung der linearen Regression in *Abbildung 6.5-3* etwa 0,83 nm betragen, was ca. 1,85 Xenondurchmessern (0,44 nm) entspricht.

Die Druckabhängigkeit zeigt, dass eine zusätzliche Signalaufspaltung erst dann auftritt, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der Xenonatome durch Druck- bzw. Dichteerhöhung oder Temperaturerniedrigung soweit herabgesetzt wird, dass die zurückgelegten Diffusionswege zu kurz sind und ein vollständiger Austausch, auch zwischen benachbarten Porenbereichen (z. B. zwischen Intra- und Interaggregatporen), nicht mehr stattfinden kann. Stark inhomogene Porengrößenverteilungen, wie sie z. B. in Carbon Black Blends beobachtet werden, führen bereits bei Raumtemperatur und relativ kleinen Drücken (< 4 bar) zu einer mehrfachen Signalaufspaltung im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum, wobei jeder Komponente des Blends eine Resonanzlinie Signal zugeordnet werden kann.^[118]

Xenonatome in kleinen Interpartikelporen einer kubisch dichten Anordnung, die aufgrund der hohen Dichten nicht oder nur wenig mit den größeren Intra- und Interaggregatporen austauschen, könnten das Signal um 203 ppm hervorrufen. Ebenso können Oberflächenporositäten, die durch Defektstellen in der Graphitoberfläche entstehen, dafür verantwortlich sein. Diese "rauen" Oberflächen führen bei adsorbierten Xenonatomen zu verstärkten Wechselwirkungen mit den Adsorbentatomen und somit zu höheren chemischen Verschiebungen.^[71,120] Hohe Oberflächendefekte und –porositäten sind besonders bei kleineren Partikelgrößen zu erwarten, wie es hier der Fall ist. Die Partikelgrößen der genannten Carbon Blacks liegen zwischen 13 und 23 nm (*Tabelle 5.2-1*).

Ein Beispiel für Oberflächenporositäten sind Schichtzwischenräume überlappender Graphitebenen, die auf der Oberfläche sog. "Seitentaschen" ("site-pockets")^[20] bilden und groß genug für die Adsorption einzelner Xenonatome sind. Die zu erwartenden hohen Anisotropieeffekte eines Xenonatoms adsorbiert zwischen zwei Graphitebenen, würde durch die beobachtete hohe Halbwertsbreite von über 1600 Hz und der geringen

Intensität der Resonanzlinie bestätigt werden. Suszeptibilitäts- und Ringstromeffekte würden ebenfalls die hohe Linienbreite erklären. Ein vergleichbarer Wert der chemischen Verschiebung in einem ähnlichen System wurde von Xenon gelöst in Benzol mit 193 ppm gefunden.^[71] Andererseits sollte diese Resonanzlinie auch bei *Black Pearls 2000* (12 nm) auftreten, was aber im beobachteten Druckbereich bis 17,7 bar nicht der Fall ist. Somit kann ebenfalls der Graphitisierungsgrad eine Rolle spielen, der bei *Black Pearls 2000* aufgrund der Mikroporosität der Primärpartikeln im Vergleich zu den anderen Carbon Blacks wesentlich geringer ist. Bei hohen Xenondichten würden dann die lange Adsorptionsdauer der Xenonatome in den graphitähnlichen Bereichen zu dem Resonanzsignal um 203 ppm führen.

Fest steht, dass die hohe chemische Verschiebung (ca. 203 ppm) und die hohe Halbwertsbreite (ca. 1600 Hz) auf eine geringe Austauschrate und hohe Wechselwirkungen mit der Adsorbentoberfläche zurückzuführen sind. Vergleichbare chemische Verschiebungswerte sind z. B. nur bei ¹²⁹Xe-NMR-Untersuchungen an Polymeren gefunden worden.^[100,117] Die hohe Beweglichkeit der Polymerketten oberhalb der Glastemperatur, eine homogenere Porenstruktur und die geringen Austauschraten führen hier aber, im Gegensatz zum Carbon Black, zu kleineren Halbwertsbreite.^[100]

6.5.6 Anwendung der Dubinin- und Langmuir-Isothermen

Die Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung zeigt im Kurvenverlauf (*Abbildung 5.3-3*) eine Ähnlichkeit zu den Adsorptionsisothermen von Langmuir bzw. Dubinin und Asthakov (DA). Daher wird im Folgenden die Proportionalität zwischen δ_P und dem Adsorptions- bzw. Füllgrad θ untersucht und eine Angleichung der experimentellen Datenpunkte $\delta_P(p)$ mit den jeweiligen Adsorptionsisothermen durchgeführt (vgl. *Kapitel 3*).

Im Fall eines schnellen Austausches zwischen adsorbiertem und freien Zustand ist die chemische Verschiebung der Xenonatome innerhalb einer Pore als Mittelwert aus beiden Zuständen anzusehen. Mit der chemischen Verschiebung des an der Porenwand adsorbierten Xenons (δ_A) sowie des in der Porenmitte befindlichen Xenons (δ_M) lässt sich die mittlere chemische Verschiebung in Abhängigkeit von Druck *p* und mittlerem Porenradius \overline{R}_P , wie folgt berechnen:

$$\delta_P(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{R}_P) = \theta \delta_A + (1 - \theta) \delta_M \tag{6.5-2}$$

Für θ kann der Adsorptionsgrad der Langmuir bzw. DA-Gleichung eingesetzt werden, je nachdem ob eine Oberflächenadsorption oder ein Porenfüllmechanismus angenommen wird. Zur Erinnerung werden beide Funktionen noch einmal aufgeführt.

$$\theta_L = \frac{K\rho}{1+K\rho} \tag{6.5-3}$$

$$\theta_D = \exp\left[-\left(\frac{RT\ln(62,57/p)}{0,5E}\right)^n\right]$$
(6.5-4)

 δ_A und δ_M sind Funktionen von \overline{R}_P und in erster Näherung druckunabhängig. δ_A entspricht dem in *Abbildung 5.3-3* erreichten Grenzwert der chemischen Verschiebung bei hohen Drücken und ist mit $\delta_A \propto 1/\overline{R}_P$ unter isothermen Bedingungen ein Maß für die mittlere Porengröße der Carbon Blacks.



Abb. 6.5-4 Zuordnung der chemischen Verschiebung in der Porenmitte (δ_M) und an der Porenwand (δ_A).

Unter der Annahme, dass δ_M im Bereich des freien Xenons liegt ($\delta_A \gg \delta_M$) und (1- θ) gegen Null verläuft, ergibt sich eine direkte Proportionalität zwischen δ_p und θ zu

$$\delta_P(\mathbf{p}, \overline{\mathbf{R}}_P) \approx \theta \delta_A \tag{6.5-5}$$

Gleichung 6.5-5 entspricht bei der Verwendung der Langmuir-Isothermen dem Dual-Mode-Modell, wenn der Henrysche Beitrag zur Adsorption vernachlässigt wird (s. *Kapitel* 4.3.7.5). Die Angleichung der DA- (*Gleichung* 6.5-3) und Langmuir-Isothermen (*Gleichung* 6.5-4) an die experimentellen Datenpunkte $\delta_P(p)$ ist in *Abbildung* 6.5-5 graphisch dargestellt. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Adsorptionsisothermen mit den experimentellen Werten. Die Ergebnisse der jeweils erhaltenen Fitt-Parameter sind in *Tabelle* 6.5-1 aufgelistet.

DA:

Langmuir:



Abb. 6.5-5 Angleichung der DA- und Langmuir-Isothermen an $\delta_{p}(p)$.

Tab. 6.5-1	Ergebnisse der DA- und Langmuir-Isothermen ($n = 3$, $T = 293$ K) aus
	Abbildung 6.5-5.

	D	A	Langmuir	
Carbon Black	<i>δ</i> _A /ppm	<i>E</i> /kJ⋅mol ⁻¹	<i>δ</i> ₄ /ppm	K /bar⁻¹
Vulcan PF (2)	$\textbf{209,9} \pm \textbf{3,1}$	$18,53 \pm 3,76$	$230,1\pm6,1$	$0,411 \pm 0,040$
Black Pearls 2000	136,1 ± 1,8	$19,78 \pm 2,28$	$149,7\pm2,7$	$0,\!469\pm0,\!025$
Printex XE2	101,0 ± 1,9	$\textbf{24,68} \pm \textbf{6,75}$	$103,\!6\pm2,\!6$	$\textbf{1,270} \pm \textbf{0,176}$
Vulcan P	93,8 ± 1,2	25,99 ± 8,97	96,0 ± 1,5	$\textbf{1,}\textbf{433} \pm \textbf{0,}\textbf{169}$
Vulcan PF (1)	$\textbf{78,8} \pm \textbf{2,3}$	25,83 ± 11,63	$\textbf{79,8} \pm \textbf{2,4}$	$1,568 \pm 0,258$

Die mit Hilfe der DA-Gleichung erhaltenen δ_A -Werte sind bei *Vulcan PF*, *Vulcan P* und *Printex XE2* sind innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbar mit denen der Langmuir-Gleichung. Nur bei *Black Pearls 2000* und dem zweiten Resonanzsignal von *Vulcan PF* ist δ_A mit 136,1 und 209,9 ppm deutlich kleiner (Langmuir: 149,7 und 230,1 ppm). Die Adsorptionsenergie *E* liegt mit 18,5 bis 25,5 kJ/mol deutlich über dem Wert der Xenonadsorption auf einer einzelnen Graphitoberfläche (14-16 kJ/mol, *Tabelle 3.2-1*), was im Einklang mit dem Lennard-Jones-Potential in Mikroporen steht.

Die Abnahme von *E* mit dem Porenradius ist dabei auf eine erleichterte Desorption innerhalb der Poren mit abnehmendem Radius zurückzuführen. Wie in *Abbildung 3.2-3* bereits gezeigt wurde, nimmt die Energiedifferenz innerhalb einer Pore zwischen

adsorbiertem und freien Zustand mit sinkendem Porenradius ab. Ebenso ist die Langmuir-Konstanten K_L bei kleinen Poren in *Black Pearls 2000* und *Vulcan PF (2)* kleiner eins, was nach $k_{ads}/k_{des} < 1$ ebenfalls auf eine höhere Desorptionsrate hinweist.

6.5.7 Porengrößenbestimmung aus Füllgrad und chemischer Verschiebung

Im vorhergehenden Kapitel wurde deutlich, dass sich die Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung theoretisch über die Adsorptionsisothermen beschreiben lassen. Der Grenzwert δ_A und die Adsorptionsenergie der DA-Gleichung sind hierbei für den mittleren Porenradius charakteristische Größen.

In einem Porensystem wird die chemische Verschiebung δ_p von den Wechselwirkungen der Kerne untereinander und mit der Oberfläche bestimmt. Ersteres ergibt sich in erster Näherung aus der Druckabhängigkeit der ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung nach Jameson et al. und kann verkürzt als Funktion des Xenondrucks $\delta_t(p_{Xe})$ angegeben werden.^[78] Die mittlere chemische Verschiebung der intraporösen Xenonatome N_{ges} setzt sich schließlich aus der Summe der Xenonatome ΔN_z zusammen, die im Abstand z die chemische Verschiebung δ_z besitzen.

$$\delta_{p} = \sum_{z} \frac{\Delta N_{z}}{N_{ges}} \delta_{z} + \delta_{f}(p_{Xe})$$
(6.5-6)

 $N_{ges} = \sum_{z} \Delta N_{z}$ (6.5-7)

Weiter wird angenommen, dass sich maximal ΔN_z Gasteilchen, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur im Volumen, ΔV_z befinden können. Bei der Betrachtung einer sphärischen Poren mit dem Radius R_{sph} ist ΔV_z eine Schale im Abstand z von der Porenoberfläche und der Dicke Δz .

$$\Delta V_z = 4\pi (R_{sph} - z)^2 \Delta z \tag{6.5-8}$$

Entsprechend gilt für das gesamte Porenvolumen V_{ges}

$$V_{ges} = \sum_{z} \Delta V_{z} = \frac{4}{3} \pi \left(R_{sph} - r_{0} \right)^{3}$$
(6.5-9)

mit

 r_0 ist der Minimale Abstand eines Gasteilchens zur Porenwand der im Folgenden für Xenon auf einer graphitähnlichen Oberfläche mit 0,375 nm angegeben wird (vgl. *Kapitel 3.2.1*).

Wenn man außerdem davon ausgeht, dass sich die Stoffmengen ΔN_z und N_{ges} in erster Näherung direktproportional zu ΔV_z bzw. V_{ges} verhalten, wird aus *Gleichung 6.5-6* unter Verwendung der *Gleichungen 6.5-8* und 6.5-9, und unter Berücksichtigung eines Adsorptions- bzw. Füllgrades θ der Pore, somit

$$\delta_{p} = \sum_{z} \left(\frac{\theta \left(R_{sph} - z \right)^{2}}{\left(R_{sph} - r_{0} \right)^{3}} \Delta z \right) \delta_{z} + \delta_{f}(p_{Xe})$$
(6.5-10)

Zur Vereinfachung wird in *Gleichung 6.5-10* angenommen, dass die Xenondichte im gesamten Porenvolumen gleichgroß und der Füllgrad θ somit für alle Volumenelemente gleich ist. Die chemische Verschiebung δ_z verhält sich nach Derouane et al. ^[105] direkt proportional zum Verhältnis der Energien einer konkavgekrümmten (*E*(*z*)) und einer einzelnen, ebenen Oberfläche (*E*(*z*))

$$\delta_{z} = \delta_{0} \frac{E(z)}{E(z)}$$
(6.5-11)

Hierbei ist δ_0 eine Konstante, die die chemische Verschiebung im minimalen Abstand r_0 von der Oberfläche beschreibt. Für E(z) lässt sich die Gleichung des Lennard-Jones-Potentials in einer sphärischen Pore einsetzten (*Kapitel 3.2.1*).^[20] Somit ergibt sich eine Gleichung für die ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung δ_z im Abstand *z* zur Oberfläche.

$$\delta_{z} = \delta_{0} \left\{ \frac{5}{3} \frac{R}{R_{sph} - z} \left[\frac{r_{0}^{10}}{10} \left(\frac{1}{(2R_{sph} - z)^{10}} - \frac{1}{z^{10}} \right) - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{(2R_{sph} - z)^{4}} - \frac{1}{z^{4}} \right) \right] \right\}$$
(6.5-12)

Aus *Gleichung 6.5-10* erhält man somit unter Berücksichtigung eines infinitesimalen Abstandes *dz* eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von dem mittleren Porenradius.

$$\delta_{p} = \delta_{0} \int_{r_{0}}^{R_{sph}} \left\{ \theta \left(\frac{(R_{sph} - z)^{2}}{(R_{sph} - r_{0})^{3}} \right) \frac{E_{sph}(z)}{E_{sph}(z)} \right\} dz + \delta_{f}(p)$$
(6.5-13)

Die Druckabhängigkeit ist durch den Adsorptionsgrad gegeben, für den je nach

Porengröße die Gleichungen der Langmuir- oder Dubinin-Theorie eingesetzt werden können. Für zylindrische Poren und Schichtzwischenräume lassen sich nach dem obigen Schema zu *Gleichung 6.4-15* entsprechende Funktionen aufstellen.

Zylinder:

$$\delta_{p} = \delta_{0} \int_{r_{0}}^{R_{zyl}} \left\{ \theta \left(\frac{(R_{zyl} - z)}{(R_{zyl} - r_{0})^{2}} \right) \frac{E_{zyl}(z)}{E_{zyl}(z)}_{R \to \infty} \right\} dz + \delta_{f}(p)$$
(6.5-14)

Zwei Schichten:

$$\delta_{p} = \delta_{0} \int_{r_{0}}^{R_{2s}} \left\{ \theta \left(\frac{1}{(R_{2s} - r_{0})} \right) \frac{E_{2s}(z)}{E_{2s}(z)}_{R \to \infty} \right\} dz + \delta_{f}(p)$$
(6.5-15)

In *Abbildung* 6.5-6 ist die relative chemische Verschiebung δ_{p}/δ_{0} als Funktion des Xenondrucks für verschiedene Radien *R* graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind die Kurven einer sphärischen Pore mit dem Radius R_{sph} und eines Schichtzwischenraumes mit dem halben Schichtabstand R_{2S} zusammen aufgeführt (*Gleichung* 6.5-13 u. 6.5-15). In sphärischen Poren erreicht die relative chemischen Verschiebung einen Grenzwert bei Drücken oberhalb von 8 bar, so wie es auch bei den experimentellen Ergebnissen zu beobachten ist. Die Höhe des Plateaus ist ebenfalls von dem Porenradius abhängig und ist umso größer, je kleiner der Porenradius gewählt wird. Im Vergleich dazu wird bei der Betrachtung eines Schichtzwischenraumes bis 20 bar kein Grenzwert der chemischen Verschiebung erreicht.



Abb. 6.5-6 Relative chemische Verschiebung $\delta \delta_0$ als Funktion des Drucks p für Verschiedene Porenradien einer sphärischen Pore (durchgezogene Linie) und eines Schichtzwischenraumes (unterbrochene Linie). $E = 15,46 \text{ kJ/mol.}^{[19]}$ Porenradien R_{sph} bzw. R_{2S} , jeweils beginnend mit der obersten Kurve: 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 und 2.0 nm.

Unter Verwendung des Adsorptionsgrades nach Dubinin für eine Adsorption in Mikroporen, liefert die Integration der *Gleichung 6.5-15* eine Funktion, mit der schließlich durch Angleichung an die experimentell ermittelten Datenpunkte $\delta_p(p)$ der mittlere Porenradius Radius R_{sph} für die Ruße *Vulcan PF*, *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* bestimmt werden kann.

$$\delta_{p} = \delta_{0} 16 \exp\left[-\left(\frac{R_{G}T \ln(p_{s}/p)}{0.5E}\right)^{n}\right] \frac{R_{sph}^{2} r_{0} \left(R_{sph} - r_{0}\right) \left(416R_{sph}^{5} - 856R^{4}r_{0} + 740R_{sph}^{3}r_{0}^{2} - 320R_{sph}^{2}r_{0}^{3} + 70R_{sph}r_{0}^{4} - 5r_{0}^{5}\right)}{27 \left(2R_{sph} - r_{0}\right)^{9}}$$

$$(6.5-16)$$

Das Ergebnis der Angleichung ist in *Abbildung 6.5-7* graphisch dargestellt. Das zweite Resonanzsignal mit der höchsten chemischen Verschiebung im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von *Vulcan PF* dient hier als Referenz, da es sich hierbei offensichtlich um Xenonatome in Poren mit dem kleinsten Radius handelt. Als Grenzwert der chemische Verschiebung bei Raumtemperatur wird jeweils ein Wert von $\delta_0 = 220$ ppm angenommen, der als freier Parameter bei der Angleichung der Kurve von *Vulcan PF (2)* erhalten wurde. Der Exponent in der DA-Gleichung wird auf n = 2 für Mikroporen bzw. n = 3 für Ultramikroporen gesetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse für den mittleren Porenradius R_{sph} sowie der Adsorptionsenergie *E* der DA-Gleichung sind in *Tabelle 6.5-2* aufgelistet.



Abb. 6.5-7 Angleichung der experimentellen Datenpunkte $\delta_p(p)$ mit Hilfe der Adsorptionsgleichung 6.5-16 für sphärische Poren zur Bestimmung des mittleren Porenradius R_{sph} (Gleichung 6.4-13, $r_0 = 0,375$ nm, n = 3, $\delta_0 = 220$ ppm).

	n =	2	<i>n</i> = 3		
Carbon Black	R _{sph} E /nm /kJ⋅mol ⁻¹		R _{sph} /nm	<i>E</i> /kJ⋅mol ⁻¹	
Vulcan PF (2)	0,63 ± 0,01	20,18 ± 0,97	$0,\!65\pm0,\!01$	$18,\!40\pm0,\!37$	
Black Pearls 2000	0,76 ± 0,01	19,37 ± 0,41	0,80 ± 0,01	19,67 ± 0,23	
Printex XE2	0,90 ± 0,01	$25,64 \pm 0,88$	$\textbf{0,93} \pm \textbf{0,01}$	$\textbf{24,56} \pm \textbf{0,68}$	
Vulcan P	0,95 ± 0,01	30,74 ± 2,04	$0,97\pm0,01$	$\textbf{25,83} \pm \textbf{0,89}$	
Vulcan PF (1)	1,03 ± 0,03	28,16 ± 2,56	1,07 ± 0,02	25,70 ± 1,15	

Tab. 6.5-2Ergebnisse aus Angleichung der Datenpunkte $\delta_p(p)$ mit Gleichung 6.4-13. $(\delta_0 = 220 \text{ ppm}, r_{Xe} = 0,22 \text{ nm}, r_0 = 0.375 \text{ nm}).$

Der mittlere Porenradius liegt mit 0,63 bis 1,07 nm in dem für Mikroporen zu erwartenden Bereich und nimmt entsprechend den zuvor erhaltenen Ergebnissen von *Vulcan PF (1)* nach *Black Pearls 2000* ab. Das zweite Signal im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von *Vulcan PF (2)* weist entsprechend der höchsten chemischen Verschiebung auf die kleinste Porengröße hin (0,63 nm). Die Adsorptionsenergie nimmt ebenfalls mit sinkendem Porenradius ab, was nach dem Lennard-Jones-Potential in Mikroporen auf eine erleichterte Desorption aufgrund der Anziehungskraft der gegenüberliegenden Porenwände zurückzuführen ist (s. *Kapitel 3.2.1*). Die Änderung des Exponenten *n* von 2 auf 3 hat bzgl. des Fehlerbereiches eine zu vernachlässigende Auswirkung auf den Porenradius *R*_{sph}. Mit *n* = 3 werden jedoch für die Adsorptionsenergie kleinere Abweichungen gefunden (*Tabelle 6.5-2*).

Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung der theoretischen Kurve mit den experimentell erhaltenen Datenpunkten. Allerdings ist zu beachten, dass die Angleichung mit einer Fitt-Funktion mit fünf freien Parametern im besonders starkem Maße von den Startwerten abhängt und die in *Tabelle 6.5-2* erhaltenen Ergebnisse nur als Richtwerte anzusehen sind, da insbesondere die erhaltenen Porenradien wesentlich kleiner sind, als diejenigen, die über die Partikelgröße bzw. aus Stampfdichte und spezifischer Oberfläche bestimmt wurden.

6.6 Halbwertsbreiten und T₂-Relaxation

Im Vergleich zum freien Xenon unterliegen die Xenonatome innerhalb der porösen Carbon Black Struktur zusätzlichen Relaxations- und Austauscheffekten, die zu einer erhöhten Linienverbreiterung führen. Ist eine Relaxation beim Xenon in der reinen Gasphase nur über skalare und dipolare Kopplungen während der Kollisionen untereinander möglich, so tragen beim intraporösen Xenon zusätzliche Kopplungen mit den Kernen der Adsorbentoberfläche zu einer Verringerung der transversalen Relaxationszeit und somit zur homogenen Verbreiterung der Resonanzlinie bei (*Kapitel 4.1*). Darüber hinaus sind bei Carbon Blacks magnetische Suszeptibilitäts- und Ringstromeffekte von Bedeutung, die zu einer Anisotropie der chemischen Verschiebung und somit zu einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanzlinie führen können (*Kapitel 4.3.8*). Dies gilt ebenso für die bereits vorgestellten Austauscheffekte und Porengrößenverteilungen (s. *Kapitel 4.1-3* und *6.4*).

Dass die Resonanzsignale hauptsächlich einer inhomogenen Linienverbreiterungen unterliegen, zeigt sich beim Vergleich der transversalen Relaxationszeiten T_2 und T_2^* . Die T_2 -Zeiten aus den CPMG-Experimenten sind mit < 20 ms deutlich größer als die aus den Halbwertsbreiten bestimmten Relaxationszeiten $T_2^*=(\pi\Delta v_{1/2})^{-1}$ mit < 3 ms (s. *Tabelle 5.3-2*).

6.6.1 Porengrößenverteilung

Es wurde bereits in *Kapitel 6.3* darauf hingewiesen, dass Austauschprozesse zwischen Bereichen unterschiedlicher ¹²⁹Xe-NMR-Verschiebung zu Linienverbreiterungen führen können. Ohne Austausch kann jeder Porengröße bei gleicher Belegung ein Resonanzsignal im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum zugeordnet werden. Hohe Austauschraten zwischen den Poren führen schließlich dazu, dass die Signale zu einer einzigen, homogen verbreiterten Resonanzlinie koalieren. Eine Abnahme der Austauschrate, z. B. durch steigender Dichte oder sinkender Temperatur, führt zu einer inhomogenen Linienverbreiterung, die bei sehr langsamen Austauschgeschwindigkeiten zu einer Aufspaltung der Resonanzsignale kann, wie es z. B. bei *Vulcan PF* mit zunehmendem Druck zu beobachten ist (s. *Abbildung 5.2-2*). Unsymmetrische Linienformen, wie sie im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von *Monarch 1300* (13,3 bar) und *Vulcan PF* (20,6 bar) zu finden sind, deuten auf eine Überlagerung mehrerer Signale hin und sind auf eine inhomogene Verteilung der Adsorptionsplätze bzw. Porengrößen innerhalb der Probe zurückzuführen (*Abbildung 6.6-1*).^[107] Die Austauschrate zwischen diesen Bereichen ist aufgrund der räumlichen Entfernung und der niedrigeren Diffusionsgeschwindigkeit zu gering, als dass sie eine einzelne, homogene Resonanzlinie hervorrufen würden.



Abb. 6.6-1 Qualitativer Vergleich der ¹²⁹Xe-NMR-Signalen (17 - 21 bar). Die Signale der Ruße Vulcan P (VP), Vulcan PF (VPF), Monarch 1300 (M13) und Corax L6 (CL6) zeigen eine inhomogene Verbreiterung. Bei VPF und M13 ist zudem eine Überlagerung mehrerer Resonanzlinien zu beobachten (s. Abbildung 6.6-2).

Eine homogenere Porengrößenverteilung und somit eine Koaleszenz der Resonanzsignale kann z. B. durch Mahlen der Probe erreicht werden.^[119] Anfänglich erhöht sich dabei die Austauschrate zwischen den Bereichen unterschiedlicher chemischer Verschiebung, so dass das resultierende ¹²⁹Xe-NMR-Signal zunächst einer verstärkten Linienverbreiterung unterliegen. Erst mit zunehmendem Mahlgrad und steigender Homogenität der Probe nimmt die Halbwertsbreite wieder ab.

Die Adsorptionslinie im ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von *Corax L6* besitzt im Vergleich zu den anderen Carbon Blacks eine besonders große Halbwertsbreite von fast 1100 Hz

(*Tabelle 5.2-1*, *Abbildung 6.6-1*). Die kleine Partikelgröße von 18 nm und die geringen Stampfdichte von nur 120 g/dm³ deuten auf eine großporige und besonders inhomogene Aggregatstruktur mit einer breiten Porengrößenverteilung hin. Der verlangsamte Xenon-Austausch zwischen den intraporösen Bereichen führt hier zu der inhomogenen Verbreiterung.

Auch die Halbwertsbreiten der ¹²⁹Xe-NMR-Signale von *Vulcan PF* und *Vulcan P* zeigen unter isobaren Bedingungen ebenfalls deutliche Unterschiede, die bei gleicher Austauschrate auf verschiedene Porengrößenverteilungen zurückzuführen sind. Bei *Vulcan PF* (VPF) verursachen die größeren Interaggregatporen eine breitere Porengrößenverteilung, die unter isobaren Bedingungen zu einer um mehr als 150 Hz höheren Halbwertsbreite führen (VPF: 584 Hz, 9,1 bar; VP: 439 Hz, 9,6 bar).

Zusätzliche Linienverbreiterungen können durch unterschiedliche Belegungsgrade der Poren auftreten, wenn diese eine stark heterogene Verteilung der Adsorptionsplätze aufweisen.^[91] Die lokalen Dichteunterschiede führen dabei zu einer heterogenen Verteilung der chemischen Verschiebung und somit zu größeren Halbwertsbreiten. Bei dem hier betrachteten System ist aber diese Art der Verbreiterung zu vernachlässigen, da die offene Porosität und die hohe kinetische Energie der Gasteilchen zu einem schnellen Austausch, und somit zu einer homogenen Xenondichteverteilung führen. Hingegen kann die Co-Adsorption eines Heteroadsorbats, wie z. B. Wasser oder Benzol, Adsorptionsplätze belegen und Porenräume verkleinert und so zu einer zusätzlichen Porengrößenverteilung beitragen.^[119,122,123] Die Carbon Black Proben in dieser Arbeit wurden unter Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, so dass Heteroadsorbate nur noch in chemisorbierter Form an den Porenoberflächen auftreten und zusätzliche Porengrößenverteilungen daher ausgeschlossenen werden können.

6.6.2 Relaxationseffekte durch dipolare und skalare Kopplungen

In der reinen Gasphase kann eine Relaxation der Xenonatome nur während der Kollision untereinander über dipolare und skalare Kopplungen erfolgen (vgl. *Kapitel 4.1.2*). Infolge dessen werden lange transversale Relaxationszeiten und kleine Linienbreiten (30 – 35 Hz) der ¹²⁹Xe-NMR-Signale gefunden. Im heterogenen System Xenon - Carbon Black unterliegen die Xenonatome zusätzlichen Kopplungen mit den Atomkernen und Radikalen der Primärpartikeloberfläche, die zu kurzen transversalen Relaxationszeiten T_2 von 1–20 ms und somit größeren Linienbreiten von über 100 Hz führen.

Bei *Vulcan PF* und *Black Pearls 2000* wurden unter isobaren und isothermen Bedingungen gleichgroße T_2 -Zeiten gefunden, die sich jeweils um einen Faktor drei bis sechs von T_2^* unterscheiden. Da es sich bei beiden Rußen um Furnace Blacks handelt, die sich durch einen geringen Heteroatomanteil (< 2 Gew.%) und einer hohen Leitfähigkeit auszeichnen, kann man davon ausgehen, dass die gleichen T_2 -Zeiten auf ähnliche oberflächenchemische Eigenschaften zurückzuführen sind.

6.6.3 Anisotropieeffekte und Magnetische Suszeptibilität

Die auf der Porenoberfläche adsorbierten Xenonatome tragen zu einer Anisotropie der chemischen Verschiebung und somit zu einer Linienverbreiterung der gemittelten ¹²⁹Xe-NMR-Signale bei (vgl. *Kapitel 4.1-3*).^[92] Mit abnehmender Mobilität der Xenonatome wird dieser Effekt zunehmend stärker, so dass mit steigendem Druck bzw. abnehmender Temperatur eine Zunahme der Halbwertsbreite zu beobachten ist (*Abbildung 5.3-1*).

Ebenso kann die besonders hohe Linienbreite der Adsorptionssignale im tiefen Feld um 200 ppm (*Vulcan P, Vulcan PF, Corax L, Corax L6, Monarch 1300*) von etwa 1600 Hz (12-20 bar) auf solche Anisotropieeffekte zurückgeführt werden. Als mögliche Adsorptionsplätze können z. B. Interpartikelräume einer kubischdichten Anordnung in atomarer Größenordnung oder Schichtzwischenräume von zwei überlappenden, oberflächennahen Graphitebenen angenommen werden.

Weitere Linienverbreiterungen können den Suszeptibilitätseffekten der radikalischen Zentren sowie dem Ringstromeffekt der aromatischen Struktur zugeschrieben werden, die ebenfalls zur einer ortsabhängigen Verkürzung der transversalen Relaxation und somit zur Erhöhung der CSA beitragen (vgl. *Kapitel 4.1.2*).^[119]

6.6.4 Druckabhängigkeit der T₂-Relaxation und Halbwertsbreite

Die T_2 -Messungen an Vulcan PF und Black Pearls 2000 zeigen, dass mit steigendem Druck die transversale Relaxationszeit T_2 der intraporösen Xenonatome uneinheitlich mit T_2^* abnimmt. Bei kleinen Drücken (1,4 bar) sind die Wechselwirkungen mit der Adsorbentoberfläche relativ gering, so dass T_2 z. B. bei Black Pearls 2000 fast siebenmal größer als T_2^* , oberhalb von 3 bar nur noch etwa dreimal und nimmt schließlich im weiteren Druckverlauf gleichmäßig mit T_2^* ab (s. Tabelle 5.3-2). Daraus folgt, dass bereits bei Drücken unter 3 bar Porengrößenverteilungen und Austauscheffekte zu einer inhomogenen Linienverbreiterung führen.

Die Xenonproben von *Vulcan PF* und *Black Pearls 2000* mit ca. 3 bar Xenondruck liefern im CPMG-Experiment mit 5,5 ms die gleichen T_2 -Zeiten (VPF: 2,9 bar, BP: 3,1 bar). Wie es sich bereits durch die gleiche chemische Verschiebung in diesem Druckbereich gezeigt hat, sind die Wechselwirkungen der Xenonatome bei beiden Proben in diesem Druckbereich gleich groß. Das Resonanzsignal bei *Vulcan PF* unterliegt aber einer stärkeren inhomogenen Verbreiterung (T_2^* = 1,14 ms, anstatt 3,00 ms bei *Black Pearls 2000*), was auf eine breitere Porengrößenverteilung zurückzuführen ist.

Mit zunehmendem Druck ist unabhängig von der Probe bei T_2 und T_2^* prozentual die gleiche Abnahme zu verzeichnen (*Tabelle 5.3-2*). D. h., die Zunahme der Linienbreite bei Druckerhöhung ist nur auf die zunehmenden Xenon-Xenon- und Xenon-Wand-Stöße zurückzuführen (s. *Abbildung 5.3-1*). Unter der Annahme, dass sich die transversale Relaxationszeit aus zwei Komponenten, im adsorbierten Zustand an der Porenwand (T_{2A}) und freien Zustand in der Porenmitte (T_{2M}), zusammensetzt, und sich die Anzahl der Xenonatome im jeweiligen Zustand aus dem Adsorptionsgrad θ bestimmen lässt, kann die Druckabhängigkeit von T_2 wie folgt formuliert werden.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\theta}{T_{2A}} + \frac{1-\theta}{T_{2M}}$$
(6.6-1)

Entsprechend gilt für die Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$

$$\Delta v_{1/2} = \theta \ \Delta v_{1/2,A} + (1 - \theta) \ \Delta v_{1/2,M}$$
(6.6-2)

Bei der Verwendung der Langmuir- bzw. DA-Gleichung für den Adsorptionsgrad θ , erfährt die T_2 -Zeit bzw. die Halbwertsbreite einen Grenzwert bei hohen Drücken, wie es auch in *Abbildung 5.3-1* beobachtet werden kann. Im Gegensatz zur chemischen Verschiebung wird die Höhe des Plateaus ($\Delta v_{1/2,A}$) nicht durch die Porengröße, sondern bei gleichen Oberflächeneigenschaften nur durch die Porengrößenverteilung und Austauschrate bestimmt. Bei konstanter Austauschrate zwischen intra- und extraporösen Xenonatomen wird schließlich der Grenzwert erreicht. Eine weitere Zunahme der Halbwertsbreite, wie es z. B. bei *Vulcan PF* (20,6 bar) zu beobachten ist, kann auf eine inhomogene Verbreiterung durch Porengrößenverteilungen und beginnende Signalaufspaltung zurückgeführt (s. *Abbildung 6.6-2*).

6.6.5 Signalaufspaltung bei Vulcan PF zu höherem Feld

Bei Drücken über 20 bar ist bei den Rußen *Vulcan P*, *Vulcan PF* und *Printex XE2* eine leichte Abnahme der chemischen Verschiebung der intraporösen Xenonatome um 1-2 ppm zu beobachten (*Tabelle 5.2-2*). Bei *Vulcan PF* (20,6 bar) erfolgt eine Abnahme von 73,5 auf 68 ppm, wobei die Resonanzlinie zusätzlich einer heterogenen Verbreiterung unterliegt. Die Dekonvolution liefert zwei Resonanzlinien unterschiedlicher Intensität bei 71,5 und 64 ppm (*Abbildung 6.6-2*).

Folgende Erklärung für diese Hochfeldverschiebung und Signalaufspaltung ist denkbar: Mit steigender Dichte wird der Austausch zwischen den Poren zunehmend behindert und es tritt eine Signalaufspaltung auf, die verschiedenen Xenonpopulationen innerhalb der Pore zuzuordnen ist. Das Signal im tieferen Feld bei 71,5 ppm wird von Xenonatomen hervorgerufen, die weiterhin mit der Adsorbentoberfläche wechselwirken, aber aufgrund der höheren Xenonkonzentration innerhalb der Substratschicht eine homogenere Umgebung erfahren und daher eine leicht zu höherem Feld verschobene chemische Verschiebung aufweisen (Abnahme von 73,5 auf 71,5 ppm).



Abb. 6.6-2 Dekonvoluierung des ¹²⁹Xe-NMR-Signals von Vulcan PF (20,6 bar).

Das zweite Signal bei 64 ppm kann theoretisch von zwei Populationen hervorgerufen werden: Zum einen kann es sich hierbei um Xenonatome im freien Porenvolumen handeln, die aufgrund der hohe Dichte kaum mit der Oberfläche in Kontakt treten können und daher eine homogenere Umgebung erfahren. Zum anderen kann es sich um Gasteilchen in einer zweiten, größeren Porenart handeln, die aufgrund der hohen Xenondichte nur langsamer mit den Intraaggregatporen austauschen. Zu solchen Poren können die durch Agglomeration entstandenen Interaggregatporen gezählt werden, die z. B. beim geperlten *Vulcan P* kleiner als bei *Vulcan PF* sind und daher eine vergleichbare

Aufspaltung der ¹²⁹Xe-NMR-Signale hier nicht zu beobachten ist. Ebenso denkbar ist, dass die bereits erwähnte Oberflächenporosität mit steigender Dichte vollständig belegt wird und so die Oberfläche für weitere Xenonatome "glatter" erscheinen lässt.^[71] Das Resonanzsignal um 203 ppm könnte somit den Xenonatomen innerhalb der Operflächenporosität zugeordnet werden. Durch den fehlenden Austausch mit dem Bereich der hohen chemischen Verschiebung erleiden die restlichen Xenonatome eine Hochfeldverschiebung zu 71,5 und 64 ppm.

6.7 ²⁹Xe-NMR-Spektrum von Graphit

Graphit besitzt im Gegensatz zum Carbon Black keine poröse Struktur, in die die Gasteilchen hinein diffundieren können. So sind die Abstände der übereinanderliegenden Graphitebenen mit 0,335 bis 0,344 nm für Xenonatome mit einem Van-der-Waals-Durchmesser von 0,44 nm nicht zugänglich. Adsorption kann daher ausschließlich an den äußeren Partikeloberflächen stattfinden. Der Austausch zwischen adsorbiertem und freien Zustand erfolgt somit ungehindert und so schnell, dass eine Aufspaltung der Resonanzsignale nicht zu beobachten ist. Vielmehr ist ein inhomogen verbreitertes Signal um 5 ppm zu finden, dass nach den Ergebnissen der Dekonvolution aus drei überlagernden Signalen besteht (*Abbildung 6.8-1*):



Abb. 6.7-1 ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von Graphit (10 bar). 1: freies Xenon (4,6 ppm, 110 Hz),
2: adsorbiertes Xenon an Graphitfehlstellen (6,5 ppm, 148 Hz), 3: adsorbiertes Xenon auf der Graphitoberfläche (1,8 ppm, 1641 Hz).

Das schmalbandige Signal hoher Intensität bei 4,6 ppm wird von Xenonatomen hervorgerufen, die sich während des NMR-Experiments hauptsächlich im freien Probenvolumen aufhalten und nicht bzw. kaum mit der Adsorbentoberfläche in Wechselwirkung treten. Das als Schulter des freien Gassignals bei 6,5 ppm zu erkennende Signal kann den auf der Graphitoberfläche an energiereichen Zentren adsorbierten Xenonatomen zugeordnet werden, wobei die Schulterbildung und die relativ geringe Linienbreite von 148 Hz auf eine hohe Beweglichkeit der Gasteilchen und somit ebenfalls auf einen schnellen Austausch mit den freien Xenonatomen schließen lässt.^[100] Zu diesen energiereichen Adsorptionsstellen zählen Kanten der Graphitebenen, amorphe Bereiche mit chemisorbierten Heteroatomgruppen und andere Defektstellen innerhalb der Graphitoberfläche (s. *Kapitel 2.3*). Ebenso kann eine partielle Oberflächenporosität zu einer verstärkten Adsorption und somit zu einer höheren chemischen Verschiebung beitragen.

Das dritte Signal ist mit 1641 Hz relativ breit und zeigt damit Ähnlichkeiten zum zweiten Resonanzsignal im Spektrum der Carbon Blacks um 200 ppm (*Kapitel 6.6*). Eine Ursache für die hohe Linienbreite ist in der schuppenartigen Struktur der Graphitpartikel zu finden, die zu einer anisotropen Ausrichtung der Flächennormalen zum Magnetfeld führt und so eine hohe Anisotropie in der chemischen Verschiebung der adsorbierten Xenonatome verursacht. An dieser Stelle sei auf die Ergebnisse von Ripmeester et al. hingewiesen, die den Einfluss der makroskopischen Partikelanordnung in schichtförmigen Tetramethylammonium-Montmorilloniten (Montmorillonit = Bleicherde) auf die ¹²⁹Xe-NMR-Signale untersuchten und mit 155 ppm eine ungewöhnlich hohe Anisotropie der chemischen Verschiebung fanden.^[92] Das Resonanzsignal bei einer zufälligen Anordnung der Partikel setzt sich dabei aus den einzelnen Signalen für eine ausschließlich parallele bzw. senkrechte Ausrichtung bzgl. der Richtung des externen Magnetfeldes zusammen.

Neben den strukturbedingten Anisotropieeffekten tragen auch Suszeptibilitätseffekte der paramagnetischen Zentren, sowie der Ringstromeffekt des konjugierten π -Systems in der Graphitebene, zu einer heterogenen Verteilung der chemischen Verschiebung (CSA) und somit zur Linienverbreiterung bei. Die mittlere chemische Verschiebung von 1,8 ppm deutet wiederum auf einen schnellen Austausch der Xenonatome zwischen adsorbiertem und freien Zustand hin.

134

6.8 Xenon-Adsorption in Carbon Black

Nachdem die qualitativen Untersuchungen der ¹²⁹Xe-NMR-Spektren Kenntnisse über Struktur und Porengröße der Carbon Blacks geliefert haben, soll nun das Adsorptionsverhalten der Carbon Blacks quantitativ untersucht werden. Aus den relativen Integralen der ¹²⁹Xe-NMR-Signale der druckabhängigen Messungen an *Vulcan PF*, *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* kann die spezifische Adsorbatmenge *a* in Abhängigkeit vom Xenondruck und Menge Carbon Black bestimmt werden (vgl. *Abbildung 5.6-1*). Die genannten Ruße sind für quantitative Adsorptionsmessungen besonders geeignet, da sie sich nur in der spezifischen Oberfläche unterscheiden, sonst aber vergleichbare chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Als Leitfähigkeitsruße besitzen sie jeweils eine geringe Heteroatomkonzentration auf der Oberfläche und vergleichbare Stampfdichten von 140 -190 g/dm³ (s. *Tabelle A.1-1*).

6.8.1 Spezifische Adsorbatmenge a

Als *spezifische Adsorbatmenge a* wird im Allgemeinen der Quotient aus Menge Adsorbat und Menge Adsorbent bezeichnet. Hier wird a_M als das Verhältnis der Stoffmenge des in den Poren adsorbierten Xenons $n_p(Xe)$ zur Masse des Carbon Blacks m_{CB} definiert:

$$a_M = \frac{n_\rho(Xe)}{m_{CB}} \tag{6.8-1}$$

Daraus lässt sich die spezifische Adsorbatmenge a_s pro Oberfläche mit Hilfe der spezifischen Oberfläche σ_s berechnen zu

$$\boldsymbol{a}_{S} = \frac{\boldsymbol{a}_{M}}{\sigma_{s}} \tag{6.8-2}$$

Unter der Annahme, dass sich die relativen Integrale der ¹²⁹Xe-NMR-Signale proportional zur jeweiligen Xenonpopulation verhalten, lassen sich die Molenbrüche des intra- und extraporösen Xenons, x_p und x_f , bestimmen.

$$x_{p} = \frac{I_{p}}{I_{p} + I_{f}}$$
 und $x_{f} = \frac{I_{f}}{I_{p} + I_{f}}$ (6.8.3)

Die gesamte Masse des im Probenraum befindlichen Xenons, m_{Xe} , lässt sich durch Rückwiegen der Probe ermittelten (s. Probenvorbereitung in *Kapitel 8.1*). Die gesamte Stoffmenge $n_{Xe}(Xe)$ kann über die molare Masse M(Xe) bestimmt werden zu

$$n_{ges}(Xe) = \frac{m_{Xe}}{M(Xe)},$$
(6.8-4)

Die Stoffmengen des intra- und extraporösen Xenons lassen sich schließlich aus n_{ges} und dem jeweiligen Molenbruch x_p bzw. x_f berechnen.

$$n_p(Xe) = x_p \cdot n_{qes}(Xe) \tag{6.8-5}$$

und

$$n_f(Xe) = x_f \cdot n_{ges}(Xe) \tag{6.8-6}$$

Bei bekannter Masse des Carbon Blacks können mit Hilfe der *Gleichung 6.8-1* bis 6.8-5 die massen- und oberflächenspezifischen Adsorbatmengen a_M und a_S in Abhängigkeit vom Xenondruck bestimmt werden (s. Anhang *Tabelle A.3-1* bis *A.3-3*). Die Funktionen $a_M(p)$ und $a_S(p)$ werden entsprechend als massenspezifische bzw. oberflächenspezifische Adsorptionsisotherme bezeichnet. Bei *Vulcan PF* wird die Summe der zwei Resonanzlinien im tiefen Feld berücksichtigt.

In *Abbildung 6.8-1* sind die massenspezifischen Xenon-Adsorptionsisothermen von *Vulcan PF, Printex XE2* und *Black Pearls 2000* dargestellt. Bei allen drei Carbon Blacks erfolgt zunächst eine annähernd lineare Zunahme der Adsorbatmenge a_M mit dem Druck. Unter isobaren Bedingungen steigt die spezifische Adsorbatmenge entsprechend der zunehmenden spezifischen Oberfläche von *Vulcan PF*, über *Printex XE2* nach *Black Pearls 2000* an. Während a_M bei *Vulcan PF* auch bei Drücken über 10 bar linear ansteigt, erreichen die Isothermen der beiden anderen Carbon Blacks annähernd einen Grenzwert, der bei *Black Pearls 2000* (1475 m²/g) mit ca. 12 mmol/g größer ist als bei *Printex XE2* (1000 m²/g) mit ca. 10 mmol/g. Das Xenonadsorptionsverhalten der Carbon Blacks entspricht also qualitativ dem der Stickstoffadsorption, die zur Bestimmung der BET-Oberfläche σ_s herangezogen wurden.

Zur weiteren quantitativen Analyse der Xenonadsorption werden daher im Folgenden die Gleichungen der Langmuir-, BET- und Dubinin-Theorie auf die experimentell erhaltenen Adsorptionsisothermen aus *Abbildung 6.8-1* angewendet.



Abb. 6.8-1 Massenspezifische Adsorbatmenge a_M als Funktion des Xenondrucks p_{xe} von Black Pearls 2000 (1475 m²/g), Printex XE2 (1000 m²/g) und Vulcan PF (140 m²/g) (Messwerte s. Tabelle A.3.1 - A.3-3).

6.8.2 Adsorptionstheorien nach Langmuir, BET und Dubinin-Asthakov

Die Adsorptionsisothermen in *Abbildung 6.8-1* lassen sich, je nachdem ob es sich um eine Adsorption auf den Porenwänden oder um ein Porenfüllen handelt, mit den Theorien von Langmuir bzw. BET oder von Dubinin beschreiben (vgl. *Kapitel 3.2*). Welche Theorie die Xenon-Adsorptionsvorgänge in Carbon Blacks, soll im Folgenden näher untersucht werden. Die entsprechenden Adsorptionsgleichungen werden dazu auf die experimentell erhaltenen Punkte $a_M(p)$ angewendet und die optimale Angleichung gesucht. Die Fit-Funktionen werden hier zur Erinnerung noch einmal aufgeführt (*Gleichung 6.8-7* bis 6.8-9). Da die ¹²⁹Xe-NMR-Spektren jeweils oberhalb der kritischen Temperatur des Xenons aufgenommen wurden, wird in der Dubinin- und BET-Gleichung für den Sättigungsdampfdruck $p_s = 62,57$ bar verwendet (s. a. *Kapitel 3.2.7*).

Langmuir:
$$a = a_0 \frac{K_L p}{1 + K_L p}$$
(6.8-7)

BET:
$$a = a_{mon} \frac{c(p/p_s)}{(1-p/p_s)(1-(1-c)p/p_s)}$$
 (6.8-8)

DA:
$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{2RT \ln(p_s/p)}{E_0}\right)^n\right]$$
(6.8-9)

6.8.2.1 Oberflächenadsorption

Nach den Überlegungen von Ripmeester et al. kann das ¹²⁹Xe-NMR-Signal im tiefen Feld den Porenwänden adsorbierten Xenonatomen zugeordnet werden.^[20] den an Entsprechend liefern die desorbierten Xenonatome im Porenraum das Resonanzsignals des freien Xenons. Im Gleichgewicht können die relativen Integrale den einzelnen adsorbierten und Populationen im freien Zustand gleichgesetzt und die Adsorptionsisothermen der Langmuir- und BET-Gleichung verwendet werden.

Tab. 6.8-1Ergebnisse der Langmuir- und BET-Isothermen bzgl. der massenspezifischenAdsorbatmenge a_{M} . a_0 ist die maximale Adsorbatmenge und E = RT Inc.

	Langmuir		BET		
Carbon Black	a₀ /mmol⋅g ⁻¹	<i>К</i> /bar ⁻¹	a _{mon} /mmol⋅g ⁻¹	с	<i>E</i> /kJ⋅mol ⁻¹
Vulcan PF	-	-	3,38 ± 0,58	$3,00 \pm 0,83$	$2,\!68\pm0,\!64$
Printex XE2	13,72 ± 1,03	0,115 ± 0,022	$6,93 \pm 0,50$	19,19 ± 7,02	$7{,}20\pm0{,}76$
Black Pearls 2000	27,21 ± 7,81	0,048 ± 0,020	12,21 ± 1,94	6,97 ± 2,39	$4,73\pm0,72$

Die Langmuir-Theorie verlangt das Erreichen einer Grenzadsorbatmenge mit zunehmendem Druck, was aber nur bei den Isothermen von *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* zu beobachten ist (*Abbildung 6.8-2*) und daher bei der Isothermen von *Vulcan PF* nicht angeendet werden kann. Die Konstante *K* ist bei beiden Rußen < 1, was jeweils auf eine hohe Desorptionsrate hindeutet ($k_{des} > k_{ads}$). Diese ist bei *Black Pearls 2000* größer, da durch die kleineren Porendurchmesser die Energiedifferenz zwischen adsorbiertem und freien Zustand herabgesetzt wird (*Kapitel 3.2.1*).

Die Grenzadsorbatmengen a_0 der Langmuir-Gleichung ist bei *Black Pearls 2000* etwa doppelt so groß wie bei *Printex XE2*, obwohl die spezifische Oberfläche aus BET(N₂)-Messungen nur ein Drittel größer ist. Vergleichbare Werte finden sich auch in den Ergebnissen der BET-Gleichung, wobei die Grenzadsorbatmenge der Monolayerbelegung *a_{mon}* jeweils nur halb so groß ist und ebenfalls unverhältnismäßig mit der spezifischen Oberfläche von *Vulcan PF* nach *Black Pearls 2000* zunimmt (*Tabelle 6.8-2*).

Die aus der Konstanten *c* ermittelten Adsorptionsenergien *E* liegen bei *Black Pearls* 2000 und *Printex XE2* mit 4,73 und 7,2 kJ/mol in den von Hobza ^[25] und Everett et al. ^[19] vorhergesagten Bereich für eine Xenonadsorption auf Aromaten bzw. Graphit (*Tabelle 3.2-1*). Die kleinere Adsorptionsenergie bei *Black Pearls* 2000 lässt sich wiederum auf die geringeren Interpartikelabstände und Porengrößen zurückführen.



Abb. 6.8.2 Angleichung der Xenon-Adsorptionsisothermen mit der Langmuir- und BET-Gleichung.

6.8.2.2 Porenfüllen nach Dubinin

Die Beschreibung der Ergebnisse mit Hilfe der Dubinin-Theorie erfolgt unter der Annahme, dass die Xenonadsorption in Carbon Black einem Porenfüllen entspricht. Die Angleichung der DA-Funktion an der experimentell erhaltenen Adsorptionsisothermen ist in *Abbildung 6.8-3* dargestellt. Der Kurvenverlauf zeigt bei allen drei Rußen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Ergebnisse der Angleichung sind in *Tabelle 6.8-2* aufgelistet und liegen in dem zu erwartenden Bereich für mikroporöse Strukturen. So entspricht der Exponent der DA-Gleichung mit n = 2 bei *Vulcan PF* dem

von Dubinin vorhergesagten Wert für Mikroporen (*Tabelle 6.8-2*).^[31] Die Werte von 2,39 und 3,36 bei *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* stimmen mit der Abnahme des mittleren Porenradius in der Reihenfolge dieser Carbon Blacks überein und weisen bei *Black Pearls* 2000 auf Ultramikroporen hin, die nach Dubinin einen Wert von n = 3 erfordern.



Abb. 6.8-3 Angleichung der Xenon-Adsorptionsisothermen mit der Hilfe DA-Gleichung.

Tab. 6.8-2	Ergebnisse der DA-Isothermen bzgl. der massenspezifischen
	Adsorbatmenge $a_{M} a_0$ ist die maximale Adsorbatmenge.

	Dubinin-Asthakov			
Carbon Black	n	a₀ /mmol⋅g⁻¹	<i>E₀</i> /kJ·mol ⁻¹	
Vulcan PF	2,01 ± 0,55	4,12 ± 0,86	9,17 ± 1,22	
(140 m²/g)	2	4,14 ± 0,25	9,14 ± 0,31	
Printex XE2	2,39 ± 0,32	10,63 ± 0,53	14,11 ± 0,55	
(1000 m²/g)	2	11,37 ± 0,35	13,58 ± 0,52	
	3	9,98 ± 0,30	14,49 ± 0,50	
Black Pearls 2000	3,36 ± 0,25	12,67 ± 0,51	13,41 ± 0,25	
(1475 m²/g)	2	16,89 ± 1,14	11,50 ± 0,46	
	3	13,35 ± 0,33	13,10 ± 0,18	

Die aus der DA-Gleichung erhaltenen Adsorptionsenergien liegen mit 9 kJ/mol bei *Vulcan PF* und 13-14 kJ/mol bei *Black Pearls 2000* und *Printex XE2* in dem zu erwartenden Bereich für intraporöse Bereiche mit graphitähnlichen Oberflächen (s. *Tabelle 3.2-1*). Diese Energiewerte entsprechen dem Minimum der Potentialkurven in Mikroporen und nehmen, wie zu erwarten, mit sinkendem mittleren Porenradius von *Vulcan PF* nach *Black Pearls 2000* zu.^[19,20]

Außerdem ist eine lineare Zunahme der Grenzadsorbatmengen a_0 mit steigender spezifischer Oberfläche zu beobachten (*Abbildung 6.8-4*), die mit den Ergebnissen aus der BET-Gleichung für die Monolayerbelegung a_{mon} vergleichbar sind. Lediglich der Wert für *Printex XE2* liegt mit $a_0 = 10,3$ mmol/g etwa um ein Drittel höher.

Es zeigt sich also, dass die gleiche Adsorbatmenge einmal einer Oberflächenadsorption und ein anderes Mal einer Porenabsorption zugeschrieben wird, was bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche zu Problemen führen kann. Wenn nämlich die Ergebnisse auch auf Temperaturen unterhalb des kritischen Wertes übertragbar sind, ist es denkbar, dass auch bei Standard-BET-Messungen durch das Porenfüllen den im Porenvolumen befindlichen Adsorbatmolekülen eine zusätzliche Oberfläche zugeordnet, und somit eine größere spezifische Oberflächen als die tatsächliche erhalten wird.



Abb. 6.8-4 Xenon-Grenzadsorbatmengen a_0 der Dubinin- und BET-Gleichung in Abhängigkeit von der spezifischen N₂-Oberfläche

In der Dubinin-Theorie kommt der Anfangssteigung der Adsorptionsisothermen in weitere Bedeutung zu. Bei der Adsorption in Mikroporen kann der Verlauf der Adsorptionsisothermen bei kleinen Drücken (≤ 10 bar) in erster Näherung als linear angesehen werden ($a \approx Kp$) (*Kapitel 3.2.7*). Die Anfangsteigung ($\partial a_M / \partial p$)_T wird dazu über eine lineare Regression der experimentellen Datenpunkte $a_M(p)$ im Bereich von 0 bis 10 bar ermittelt (*Abbildung 6.8-5a*).

$$\boldsymbol{a}(\boldsymbol{p}) \approx \left(\frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial \boldsymbol{p}}\right)_{T} \boldsymbol{p} \tag{6.8-10}$$

Dabei wird berücksichtigt, dass a(0) = 0 sein muss. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 6.8-3* aufgelistet. Wie die Grenzadsorbatmenge aus der DA-Gleichung, verhält sich auch die Steigung $(\partial a_M / \partial p)_T$ direkt proportional zur spezifischen Oberfläche und kann daher ebenfalls als charakteristische Größe der hier untersuchten Carbon Blacks betrachtet werden (*Abbildung 6.8-5b*). Mit Hilfe von *Gleichung 3.2-18* lässt sich außerdem die Adsorptionsenergie *E* bei bekannter Grenzadsorbatmenge a_0 und Exponent *n* berechnen.



Abb. 6.8-5 (a) Lineare Regression der Adsorptionsisothermen. (b) Abhängigkeit der Steigung $(\partial a_M / \partial p)_T$ von der spezifischen Oberfläche.

Tab. 6.8-3 Ergebnisse der linearen Regression der Geraden $a = (\partial a_M / \partial p)_T \cdot p$

Carbon Black	σ₅ /m²⋅g⁻¹	δ _p /ppm	(∂a _M /∂p) ₇ für a(0)=0 /mmol⋅g⁻¹bar⁻¹
Vulcan PF	140	73,4	0,1425 ± 0.0065
Printex XE2	1000	100,1	0,8353 ±0.0410
Black Pearls 2000	1475	132,2	1,0790 ±0,0264

6.8.3 Oberflächenspezifische Adsorbatmenge

Betrachtet man nicht die adsorbierte Stoffmenge Xenon pro *Masse* m_{CB} sondern pro Oberfläche, $a_S = n_p/S_{CB}$, zeigt sich ein etwas anderes Adsorptionsverhalten der hier untersuchten Carbon Blacks. *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* zeigen aufgrund ihrer mikroporösen Primärpartikel ein ähnliches Adsorptionsverhalten bzgl. ihrer spezifischen Oberfläche. Die Isothermen zeigen den selben Verlauf und erreichen bei ca. 10 bar ein Plateau gleicher Höhe (*Abbildung 6.8-6a*). Bei beiden Carbon Blacks ist also die Xenonkonzentration auf der Oberfläche bzw. in den Poren unter isobaren Bedingungen etwa gleich groß. Die Adsorptionsisotherme von *Vulcan PF* ist wiederum im beobachteten Druckbereich linear.

Unter Berücksichtigung einer hexagonaldichtesten Packung der Xenonatome auf der Carbon Black – Oberfläche lässt sich die maximale adsorbierte Stoffmenge bzgl. einer Monolayerbelegung a_s^{max} bestimmen.^[3] Der Quotient a_s/a_s^{max} gibt schließlich den Grad der Oberflächenbelegung θ an, der bei vollständiger Belegung gleich eins ist. In *Abbildung 6.8-6b* ist a_s/a_s^{max} als Funktion des Druckes graphisch dargestellt.



Abb. 6.8-6 (a) Abhängigkeit der Adsorbatmenge a_s und (b) des Belegungsgrades a_s/a_s^{max} vom Xenondruck. a_s^{max} ist die maximale Adsorbatmenge Xenon pro Oberfläche (aus BET-Messungen).

Hier zeigt sich deutlich eine Annäherung der Isothermen von *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* an den Wert eins, er wird aber nicht überschritten. Ausgehend von der aus Stickstoffadsorptionsmessungen bestimmten spezifischen Oberfläche wird bei diesen beiden Carbon Black maximal eine Monolayerbelegung der Oberfläche beobachtet. Ganz im Gegensatz zu *Vulcan PF*, dessen Kurve bei etwa 20,6 bar das 2,2-fache des theoretischen Wertes einer Monolayerbelegung erreicht und somit auf ein Füllen des Porenraumes hinweist. Damit wird wiederum bestätigt, dass *Vulcan PF* eine großporige Agglomeratstruktur besitzt, dessen mittleres Porenvolumen größer als die der anderen beiden Ruße ist, und daher eine Xenonadsorption erlaubt.

Abschließend soll im folgenden die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und Halbwertsbreite der intraporösen Xenonatome von der theoretischen Xe-Oberflächenkonzentration betrachtet werden. Hierzu ist in *Abbildung 6.8-7* δ_p und $\Delta v_{1/2}$ als Funktion der oberflächenspezifischen Adsorbatmenge a_S dargestellt. Hier fällt auf, dass bei Belegungsgraden unter 1·10⁻⁶ mol/m² die chemischen Verschiebungen von *Vulcan PF*, *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* gleich große Werte annehmen. Bei kleinen Oberflächenkonzentration bzw. –Dichten hat die Porengröße also keinen Einfluss auf δ_p . Entsprechend dem Verlauf der massenspezifischen Adsorptionsisothermen wird auch hier bei hohen Drücken in der Reihenfolge *Vulcan PF < Printex XE2 < Black Pearls 2000* ein Plateau erreicht.



Abb. 6.8-7 (a) Chemische Verschiebung δ_p und (b) Halbwertsbreite als Funktion der oberflächenspezifischen Adsorbatmenge a_s (Oberfläche aus BET-Messungen).

In Bezug auf die oberflächenspezifische Adsorbatmenge a_s zeigen die Halbwertsbreiten von *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* im Vergleich untereinander keine Unterschiede (s. *Abbildung 6.8-7b*). Dieses Verhalten ist so zu deuten, dass die Xenonatome bei gleicher Dichte und Oberflächenbelegung die gleiche chemische Umgebung erfahren. Insgesamt

weisen die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen daraufhin, dass innerhalb der mikroporösen Strukturen von *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* eine Adsorption nach Dubinin stattfindet und ein Füllen der Poren anstatt einer reinen Adsorption an den Porenwänden anzunehmen ist.