Kapitel 7

Zusammenfassung

Mikroporöse Carbon Blacks mit spezifischen Oberflächen von 28 bis 1475 m^2/g wurden mit Hilfe der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Einzelne Xenonatome dringen in die porösen Strukturen ein und liefern so Informationen über mittlere Porengröße und Oberflächeneigenschaften der Carbon Blacks. Die Ausdehnung der porösen Strukturen können im NMR-Experiment als unendlich angesehen werde, da zwischen den intra- und extraporösen Xenonatomen kein Austausch stattfindet und die Resonanzsignale beider Populationen getrennt voneinander im ^{129}Xe-NMR-Spektrum vorliegen. Druckabhängige Messungen wurden an den Rußen *Vulcan PF*, *Vulcan P*, *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* durchgeführt und hinsichtlich chemischer Verschiebung, Halbwertsbreite und Adsorptionsverhalten untersucht und charakterisiert.

Die **Porengrößen** der Carbon Blacks lassen sich in drei Kategorien unterteilen: Interaggregatporen, Intraaggregatporen und Intrapartikelporen. Die mittleren Porenradien nehmen in der genannten Reihenfolge ab und liegen etwa zwischen 1 und 100 nm. Der Radius der Intraaggregatporen bei kubisch dichter Anordnung lässt sich aus dem Partikelradius bestimmen und liegt bei den hier untersuchten Carbon Blacks zwischen 1,35 (*Black Pearls 2000*) und 4,94 nm (*N550*).

Die **chemische Verschiebung** der intraporösen Xenonatome δ_p ist eine Funktion des Xenondrucks, der Temperatur und der mittleren Porengröße. Oberflächenchemische Eigenschaften können bei Heteroatomkonzentrationen von unter 3 % vernachlässigt werden, da bei den hier untersuchten Carbon Blacks kein messbarer Einfluss auf die chemische Verschiebung nachgewiesen werden konnte. Bei Raumtemperatur erreicht die ^{129}Xe-NMR-Verschiebung zwischen 5 und 18 bar einen Grenzwert, der sich annähernd reziprok zum mittleren Volumen/Oberfläche-Verhältnis bzw. Porenradius verhält ($\delta_P \propto S/V \propto 1/\overline{R}_P$) und Werte zwischen 48,4 ppm bei 78,6 nm (*N550*) und 132,3 ppm bei 4,2 nm (*Black Pearls 2000*) annehmen kann. Je größer die Poren sind, desto eher wird der Grenzwert der chemischen Verschiebung erreicht. Unter isothermen und isobaren Bedingungen ist δ_p daher eine für die Porenstruktur der Carbon Blacks charakteristische Größe. Bei Drücken über 20 bar erfolgt eine Abnahme der chemische Verschiebung um

1-3 ppm aufgrund der zunehmend homogeneren Umgebung der Xenonatome. Die kleinsten Abweichungen von der Linearität zum reziproken Radius konnten bei den Intraaggregatporen nachgewiesen werden, was auf eine bevorzugt kubisch dichte Anordnung der Primärpartikel hinweist.

Bezogen auf die **spezifische Oberfläche** und chemische Verschiebung lassen sich die hier untersuchten Carbon Blacks in zwei Kategorien unterteilen: bei Carbon Blacks mit nichtporösen Primärpartikeln nimmt δ_P von 0 bis 100 ppm proportional mit der spezifischen Oberfläche (< 1 bis 300 m^2/g) zu. Bei Rußen mit porösen Primärpartikeln und größeren spezifischen Oberflächen (> 500 m^2/g) nimmt die chemische Verschiebung unabhängig von σ_S Werte zwischen 100 und 132 ppm an.

Die Porenstruktur der Carbon Blacks ist im Vergleich zu Zeolithen sehr inhomogen und besitzt daher eine breite **Porengrößenverteilung**, wodurch sowohl Porenradius als auch chemische Verschiebung durch **Austauscheffekte** stets als Mittelwerte zu betrachten sind. Mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur sinkt die Austauschrate, was sich in einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanzlinie bzw. in einer Signalaufspaltung bemerkbar macht. Dies ist z. B. bei *Vulcan PF* zu beobachten dass bei 20,6 bar zwei Signale bei 71 und 203 ppm zeigt.

Die **Linienbreite** gibt unter isobaren und isothermen Bedingungen die Porengrößenverteilung wieder und liegt hier in einem Bereich von 100 bis 1100 Hz. Eine besonders hohe Linienbreite ist bei dem ^{129}Xe-NMR-Signal um 203 ppm zu beobachten, das von Xenonatomen adsorbiert in porösen Bereichen der Primärpartikeloberfläche hervorgerufen wird. Der mittlere Radius dieser **Seitentaschen** beträgt nur 0,83 nm, wodurch die adsorbierten Xenonatome einer starken Wechselwirkung mit den Adsorbentatomen unterliegen und die damit verbundenen Anisotropieeffekte zu der Linienverbreiterung führen.

Die sinkende **Austauschrate** mit zunehmendem Xenondruck kann direkt über Diffusionsmessungen mit Hilfe der PFG-NMR-Spektroskopie beobachtet werden, wobei der Xe-Diffusionskoeffizient bei *Black Pearls 2000* mit dem Druck abnimmt und über 18 bar einen Grenzwert erreicht, der einer konstanten Austauschrate zugeordnet werden kann.

Die **Xe-Diffusionskoeffizienten** bei verschiedenen Carbon Blacks liegen für kurze Diffusionszeiten (10-50 ms) zwischen $28 \cdot 10^{-9}$ und $5{,}56 \cdot 10^{-9}$ m^2/s und nehmen mit dem

mittleren Porenradius ab. Die intraporösen Xenonatome erfahren dabei durch Kollisionen mit den Porenwänden ein starke Hinderung ihrer Diffusionsbewegung, die zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Diffusionszeit führt. Bei den kleinen Porenradien von *Black Pearls 2000* wird bei $\Delta = 200$ ms ein unterer Grenzwert von $3{,}26 \cdot 10^{-9}$ m^2/s erreicht, der trotz hoher Dichte der Diffusion im gasförmigen Zustand entspricht.

Die **transversale Relaxationszeit** T_2 der intraporösen Xenonspins ist unabhängig von der Porenstruktur und beträgt 19,5 ms bei 1,4 bar. Die zunehmenden Wechselwirkungen mit den Atomen der Adsorbentoberfläche mit steigendem Druck führt zu einer Abnahme in T_2 auf 1,2 ms (20,6 bar).

Bei den **temperaturabhängigen** ^{129}Xe-NMR-Messungen unterliegen die intraporösen Xenonatome, aufgrund der sinkenden kinetischen Energie mit abnehmender Temperatur, verstärkten Wechselwirkungen mit den Adsorbentatomen, so dass ihre chemische Verschiebung zunimmt, aufgrund der stattfindenden Austauschprozesse aber weiterhin auf einen mittleren Porenradius bezogen werden kann.

Das ^{129}Xe-NMR-Spektrum von **Graphit** zeigt aufgrund seiner nichtporösen Struktur keine Signalaufspaltung zu tieferem Feld, sondern nur eine Überlagerung von drei Resonanzsignalen, das jeweils dem freien Xenon und den adsorbierten Xenon auf einer Graphitebene bzw. auf den Defektstellen zugeordnet werden kann.

Das **Adsorptionsverhalten** der Carbon Blacks kann bei *Printex XE2* und *Black Pearls 2000* mit der Porenfülltheorie nach Dubinin beschrieben werden. Hier zeigt sich eine gute Angleichung der Isothermen an die experimentellen Ergebnisse, wobei das Erreichen des maximalen Füllgrades mit dem Grenzwert der chemischen Verschiebung übereinstimmt. Die **Adsorptionsenergie** der Poren in Carbon Black lässt sich mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials für Mikroporen beschreiben.

Vulcan PF zeigt aufgrund seiner großporigen Struktur eher ein Adsorptionsverhalten nach Brunnauer, Emmet und Teller (BET), und zeichnet sich durch eine Adsorbatmenge aus die, über die Monolayerbelegung hinaus geht. Bei Mikroporösen Carbon Blacks ist hingegen die Verwendung der BET-Isothermen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche in Frage zu stellen, da durch den Effekt des Porenfüllens eine höhere Oberfläche bestimmt wird, als tatsächlich vorhanden ist.