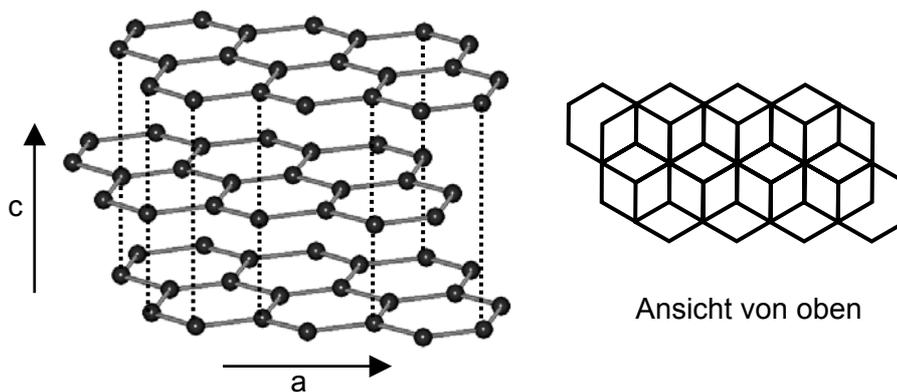


## Kapitel 2

# Carbon Black – Struktur und Eigenschaften

### 2.1 Graphit – Grundstruktur der Carbon Blacks

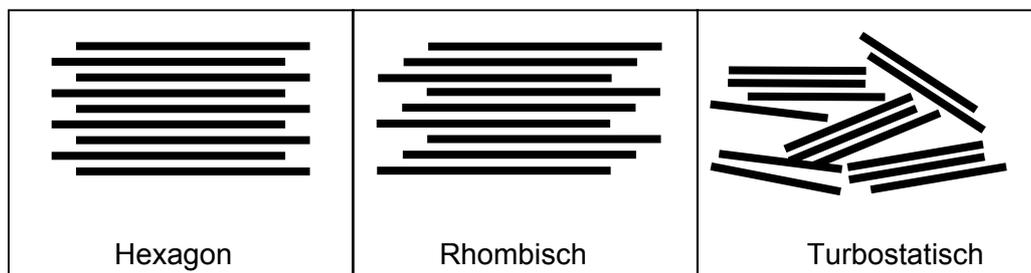
Graphit ist ein weiches, schwarz-metallisch glänzendes Material, das sowohl in natürlicher Form gewonnen wird, als auch künstlich hergestellt werden kann. Die Kristallstruktur des Graphits ist durch viele übereinanderliegende parallele Schichten geprägt. Je nach Größe und Anordnung der Graphitkristallschichten spricht man von *Graphit*, *Koks*, *Faserkohlenstoff*, *Aktivkohle* oder *Ruß*.<sup>[4]</sup> Die Ausdehnung einer solchen Graphitschicht kann im atomaren Bereich als unendlich angesehen werden, wobei innerhalb dieser Schichten  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome zu aneinandergrenzenden aromatischen Sechsringen kondensiert sind und ein konjugiertes  $\pi$ -System ausbilden.



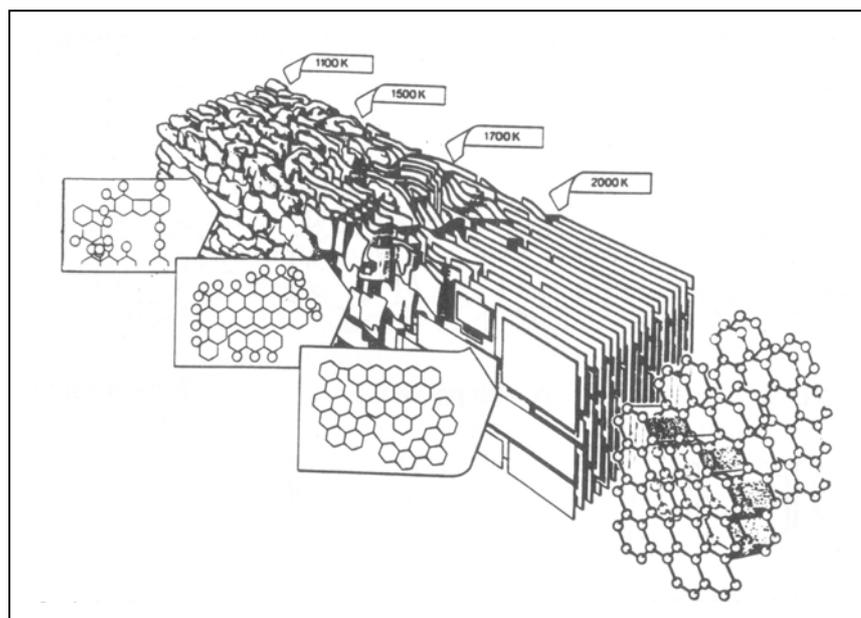
**Abb. 2.1-1** Hexagonale Kristallstruktur im Graphit.

Die Kohlenstoffatome können dabei in einer hexagonalen, rhombischen oder turbostatischen Struktur kristallisieren. Die thermodynamisch stabilste Form des Graphits ist in der hexagonalen Kristallstruktur zu finden, in der die Graphitschichten in der Reihenfolge A-B-A-B angeordnet sind (s. *Abbildung 2.2-1* und *2.2-2*). Die rhombische

Struktur ist thermodynamisch instabiler und die Schichtfolge lautet A-B-C-A-B-C. Der Anteil an der rhombischen Kristallstruktur kann im natürlichen Graphit bis zu 30 % betragen. Bei der *turbostatischen* Struktur, wie sie z. B. bei Carbon Blacks zu finden ist, ist hingegen keine Ordnung zwischen den Schichten bzgl. ihrer Normalen zu erkennen. Hier sind es Defekte in der Kristallstruktur, die zu größeren Abständen und einer Abweichung von der idealen hexagonalen Struktur führen.<sup>[5]</sup> Der Anteil der hexagonalen Kristallstruktur kann durch Tempern der Graphitproben bei Temperaturen von über 2000 K unter Sauerstoffausschluss erhöht werden. Dieser Vorgang wird als *Graphitisierung* bezeichnet. Der Grad der Graphitisierung nimmt dabei mit steigender Temperatur und Heizrate zu (s. *Abbildung 2.1-3*).<sup>[2]</sup>



**Abb. 2.1-2** Schematischer Vergleich der hexagonalen (A-B-A-B-...), rhombischen (A-B-C-A-B-C-...) und turbostatischen Kristallstruktur im Graphit (Seitenansicht).



**Abb. 2.1-3** Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur.<sup>[2]</sup>

Der Abstand zwischen den Graphitschichten ist im Vergleich zum Bindungsabstand der Kohlenstoffatome innerhalb der Graphitebene relativ groß und kann je nach Ordnungsgrad zwischen 0,335 (hexagonal) und 0,344 nm (turbostatisch) betragen. Aufgrund dessen sind die Kräfte zwischen den Schichten relativ schwach und sie können leicht gegeneinander verschoben werden.<sup>[1]</sup>

Die Schichtstruktur ist dafür verantwortlich, dass viele Eigenschaften des Graphits eine tensorielle Abhängigkeit zeigen.<sup>[4]</sup> In *Tabelle 2.1-1* sind hierzu einige physikalische Eigenschaften des Graphits bzgl. der Richtungsabhängigkeit zusammengefasst. So findet z. B. bei Temperaturen unterhalb von 400 °C eine Expansion des Festkörpers senkrecht und eine Kontraktion parallel zu den Schichten statt. Aber auch die elektrische Leitfähigkeit ist richtungsabhängig. Parallel zu den Schichten verhält sich Graphit wie ein metallischer Leiter. Senkrecht dazu ist der Elektronenübergang durch den größeren Atomabstand erschwert und die elektrische Leitfähigkeit entspricht dem eines Halbleiters. Hinsichtlich der thermischen Leitfähigkeit ähnelt Graphit ebenfalls einem Metall, wobei sie bei Raumtemperatur in a-Richtung sogar größer als bei Kupfer.

**Tab. 2.1-1** Richtungsabhängige Eigenschaften von Graphit. Parallel (a-Richtung) und senkrecht (c-Richtung) zu den Schichten im Einkristall.<sup>[4]</sup>

Physikalische Eigenschaften	c-Richtung	a-Richtung
Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	2,266	
Thermische Leitfähigkeit /W·cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	0,04-0,06	10-15
Elektrischer Widerstand /Ω·cm	1	5·10 <sup>-5</sup>
Magnetische Suszeptibilität /10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	-21	-0,3
Elastizitätsmodul /Gpa	36	1000
Mohshärte	9	0,5

## 2.2 Carbon Black – Mehr als nur ein Ruß

### 2.2.1 Einführung

Was ist *Carbon Black* und worin unterscheidet er sich von dem uns bekannten *Ruß* ? *Carbon Black* ist die englische Bezeichnung für ein *Industrieruß*, der unter kontrollierten Bedingungen hergestellt wird und physikalisch und chemisch definiert ist. Er besteht zu mehr als 96 % aus feinteiligem Kohlenstoff und enthält geringe Mengen Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel.<sup>[1-3]</sup>

Dem gegenüber steht der *Kamin-* bzw. *Dieseluß* (engl. „soot“), der als nicht genau definiertes Nebenprodukt bei der Verbrennung von Kohle bzw. Kohlenwasserstoffen entsteht. Aufgrund seiner ebenfalls schwarzen Farbe wird auch er als *Ruß* bezeichnet. Genaue Angaben über die Struktur und Zusammensetzung lassen sich nicht machen, da die wechselnden Bedingungen bei der Bildung keine einheitlichen Produkte entstehen lassen. Der Grad der organischen und anorganischen Verunreinigung ist zudem relativ hoch. So liegt z. B. beim Kaminruß der Gehalt an Kohlenstoff z. T. unter 50 %.<sup>[1]</sup>

Da in der deutschen Sprache für beide Kohlenstoff-Typen die Bezeichnung *Ruß* verwendet wird, hat sich (auch international) die englische Bezeichnung *Carbon Black* für den Industrieruß etabliert. Entsprechend werden in dieser Arbeit die Industrieruße ebenfalls mit *Carbon Black* bezeichnet. Die Bezeichnung „*Black*“ wird zudem in Verbindung mit dem entsprechenden Herstellverfahren verwendet (z. B. *Furnace Black*) und dient der einfachen Unterscheidung zwischen den einzelnen *Carbon Blacks*.<sup>[1]</sup>

### 2.2.2 Carbon Black – Herstellungsverfahren

Als gemeinsames Prinzip liegt allen Herstellungsverfahren die kontrollierte Zersetzung von flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen zugrunde. Diese kann in offenen und geschlossenen Systemen, sowohl unter Sauerstoffzufuhr (*thermisch-oxidative* Spaltung), als auch unter Sauerstoffausschluss (*thermische* Spaltung), durchgeführt werden (s. *Tabelle 2.2-1*). Zudem handelt es sich hierbei um endotherme Prozesse, d. h. für die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe muss Energie dem System zugeführt werden. Eine Ausnahme bildet das *Acetylen-Black*-Verfahren, da hierbei der Abbau von Acetylen exotherm verläuft und die Reaktion nach Initialisierung kontinuierlich fortgesetzt wird.

Durch Variation der verschiedenen Prozessparameter, wie Druck, Temperatur und Luft- bzw. Rohstoffzufuhr, können Carbon Blacks mit gewünschten Eigenschaften kontrolliert hergestellt werden. Hierdurch unterscheidet sich die gezielte Carbon Black Produktion von anderen Prozessen, bei denen Carbon Black als Nebenprodukt anfällt.<sup>[1]</sup>

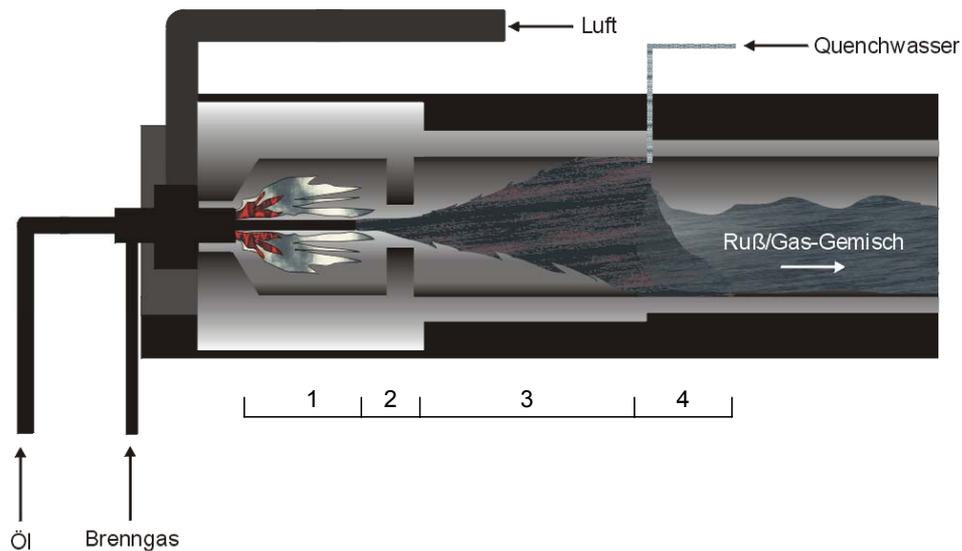
**Tab. 2.2-1** Herstellungsprozesse und Ausgangsstoffe bei der Carbon Black Produktion.<sup>[1,6]</sup>

Chemischer Prozess	Herstellungsprozess	Ausgangsstoff
<b>Thermisch-oxidative Spaltung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Geschlossenes System</li> <li>• Offenes System</li> </ul>	Furnace Black - Prozess	Aromatische Öle, aus Steinkohle, Teer und Rohöl (Gehalt >90%), Erdgas
	Lamp Black - Prozess	Aromatische Öle aus Teer und Rohöl, Harz
	Degussa Gas Black – Prozess	Steinkohlenteerdestillate
	Channel Black - Prozess	Erdgas
<b>Thermische Spaltung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diskontinuierlich</li> <li>• Kontinuierlich</li> </ul>	Thermal Black - Prozess	Erdgas bzw. Öle
	Acetylen Black - Prozess	Acetylen

Als das älteste Verfahren zur Carbon Black Herstellung ist das Flammruß-Verfahren (engl. *Lamp Black*) zu nennen, bei dem hauptsächlich Baum-Harze unter begrenzter Luftzufuhr verbrannt werden. Obwohl die Ausbeute mit ca. 5 %, bezogen auf die eingesetzte Rohstoffmenge, relativ gering ist, war es bis ins 16. Jahrhundert das einzige bekannte Verfahren zur Rußherstellung. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts kam es in den USA zur Entwicklung des *Channel Black* - Verfahrens, bei dem erstmals Erdgas als Rohstoff verwendet wurde. Weitere Verfahren, wie das *Thermal-Black*, das *Acetylen-Black* und das von Degussa entwickelte *Gas Black* - Verfahren waren bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts wirtschaftlich von Bedeutung.<sup>[3,7,8]</sup>

Heute ist das Verfahren der thermisch-oxidativen Spaltung von Kohlenwasserstoffen mit ca. 98 % an der Weltproduktion beteiligt.<sup>[1]</sup> Die größte Bedeutung hat dabei der *Furnace Black – Prozess* („furnace“ = Hoch- oder Schmelzofen), der sich durch besondere Wirtschaftlichkeit und Flexibilität auszeichnet.<sup>[1]</sup> Es handelt sich hierbei um einen kontinuierlichen, in einem geschlossenen System ablaufenden Prozess. Das Herzstück ist

dabei die sogenannte *Reaktorkammer*, die in vier Zonen unterteilt werden kann: *Verbrennungszone*, *Mischzone*, *Reaktionszone* und *Quenchzone* (s. *Abbildung 2.2-1*). Um die für die Carbon Black Produktion notwendige Energie zu erhalten, wird in der *Verbrennungszone* der Brennstoff (Erdgas) unter kontrollierter Luftzufuhr zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt. In der *Mischzone* wird der Rohstoff (Carbo- und Petrochemische Öle mit möglichst hohem aromatischen Anteil) in den, aus der Brennkammer kommenden, heißen Gastrom gesprüht.



**Abb. 2.2-1** Reaktorkammer der Furnace-Black Produktion. 1 Verbrennungszone, 2 Mischzone, 3 Reaktionszone, 4 Quenchzone.<sup>[1]</sup>

Das heiße Gasgemisch gelangt schließlich in die *Reaktionszone*, wo bei Temperaturen von 1400 – 1700 °C der größte Teil des Ausgangsmaterials pyrolysiert und in Carbon Black und Abgas aufgespalten wird. Der Abbruch der Reaktion erfolgt in der *Quenchzone*, wo das heiße Reaktorgas durch Zugabe von Wasser auf 900 – 1200 °C abgekühlt wird. Die Wasserdüsen sind im ganzen Reaktorraum verteilt, so dass je nach Durchflussgeschwindigkeit des Reaktorgases und gewünschten Carbon Black Eigenschaften, die Reaktion zu jedem beliebigen Zeitpunkt abgebrochen werden kann. Das gereinigte Carbon Black enthält auch nach der Trennung vom pneumatischen System große Mengen an Luft bzw. Reaktorgas („luffy Carbon Black“), was zu einer relativ geringen Gesamtdichte führt. Vor der kommerziellen Nutzung muss es daher noch weiter verdichtet werden. Dies geschieht z. B. in Rührtanks oder über eine Vakuum-Verdichtung, in denen das Carbon Black unter Rühren langsam entgast wird.

Eine weitere Verdichtung wird durch Granulierung bzw. Pelletieren der Carbon Black Aggregate zu kleinen Kügelchen oder Perlen (engl. „pellets“) erreicht. Diese Perlen finden bevorzugt in Systemen Verwendung, in denen verstärkt Scheerkräfte bei der Mischung mit dem aktiven Medium auftreten (z. B. Polymere). Hinzu kommen weitere Vorteile, wie bessere Fließeigenschaften, geringere Staubentwicklung bei der Verarbeitung und - aus ökonomischer Sicht besonders wichtig - ein geringeres Transportvolumen.

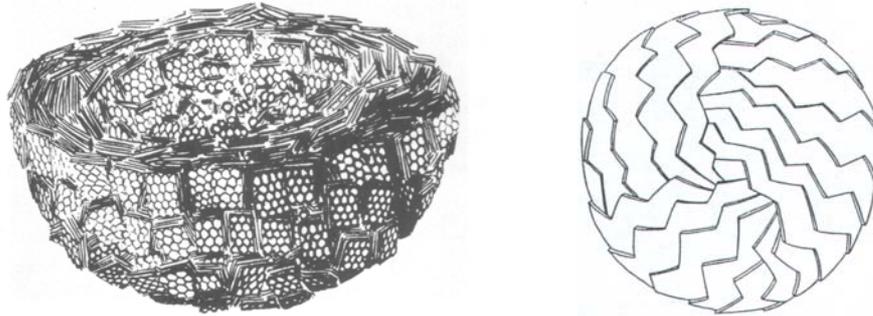
### 2.2.3 Herstellung poröser Carbon Blacks

Poröse Carbon Blacks können direkt mit dem Furnace-Black-Verfahren bei großem Volumen des Reaktorraums und ausreichender Reaktionsdauer hergestellt werden. Dabei spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Trotzdem ist eine nachträgliche Behandlung zur Erhöhung der Porosität vorteilhaft, weil dann die Reaktionsbedingungen unabhängig vom Prozess gesteuert werden können. Wie bei der Extraktion unerwünschter Zusätze wird dabei mit heißem Wasserdampf gearbeitet. Die Temperaturen liegen zwischen 900 und 1000°C und Natriumsalze werden als Katalysator hinzugegeben. Der heiße Wasserdampf „greift“ bevorzugt die ungeordneten Bereiche im Innern der Carbon Black Partikel an und es kommt zur Porenbildung. Dies führt schließlich zu einer vollständigen Erosion der Partikel und es können Carbon Blacks mit spezifischen Oberflächen von über 1000 m<sup>2</sup>/g erhalten werden.<sup>[1,9]</sup>

## 2.3 Morphologie und Oberflächenchemie

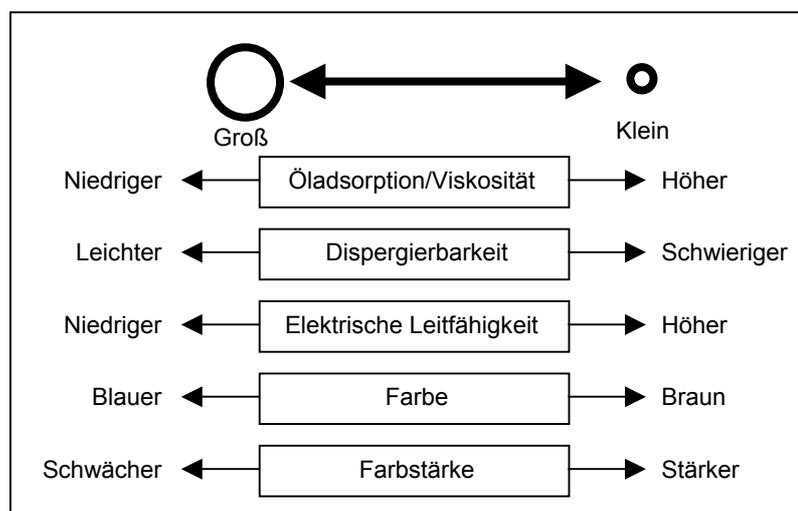
### 2.3.1 Primärpartikel

Die Bildung der primären Kohlenstoffstruktur der Carbon Blacks ist bestimmt durch eine Polykondensation und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen zu aromatischen Systemen, die denen im Graphit ähneln, sich aber durch eine wesentlich geringere Flächenausbreitung auszeichnen.<sup>[1,10,11]</sup> Diese Grundbausteine ordnen sich schichtförmig an. Drei bis sechs solcher Schichten können sich zusammenlagern <sup>[6]</sup> und bilden schließlich feste, sphärische bzw. ovale Kolloidteilchen, die i. A. als *Primärteilchen* bezeichnet werden. Dabei nimmt der Grad der Ordnung radial von innen nach außen hin zu. *Abbildung 2.3-1* gibt etwa die heutige Vorstellung von einem solchen Primärpartikel wieder.



**Abb. 2.3-1** Mögliche Struktur und Aufbau eines Primärpartikels. (a) Aromatische Molekülgruppen lagern sich schichtförmig zu einem sphärischen kolloidalen Teilchen zusammen. (b) Schematische Darstellung überlappender Graphitschichten.<sup>[1]</sup>

Die Kanten der überlappenden Schichten können als Defektstellen betrachtet werden, an denen bevorzugt Adsorption stattfindet.<sup>[8]</sup> Der Durchmesser dieser Partikel kann, je nach Produktionsbedingung, ca. fünf bis zu einigen hundert Nanometern betragen.<sup>[12]</sup> Der Einfluss der Primärpartikelgröße auf die makroskopischen Eigenschaften der Carbon Blacks ist in *Abbildung 2.3-2* schematisch dargestellt. So lässt sich mathematisch leicht zeigen, dass die spezifische Oberfläche mit abnehmendem Primärpartikeldurchmesser größer wird. Gleichzeitig aggregieren kleine Teilchen stärker zusammen als große, das wiederum zu einer erhöhten Viskosität und schlechteren Dispergierbarkeit führt. Kleinere Teilchen haben zudem eine größere Gesamtkontaktfläche untereinander, so dass der Elektronentransport und somit die elektrische Leitfähigkeit höher ist. Die Abhängigkeit der Farbe und Farbstärke von der Partikelgröße hängt wiederum mit der Lichtadsorption und -brechung zusammen, die mit abnehmendem Partikeldurchmesser stärker werden.<sup>[13,14]</sup>

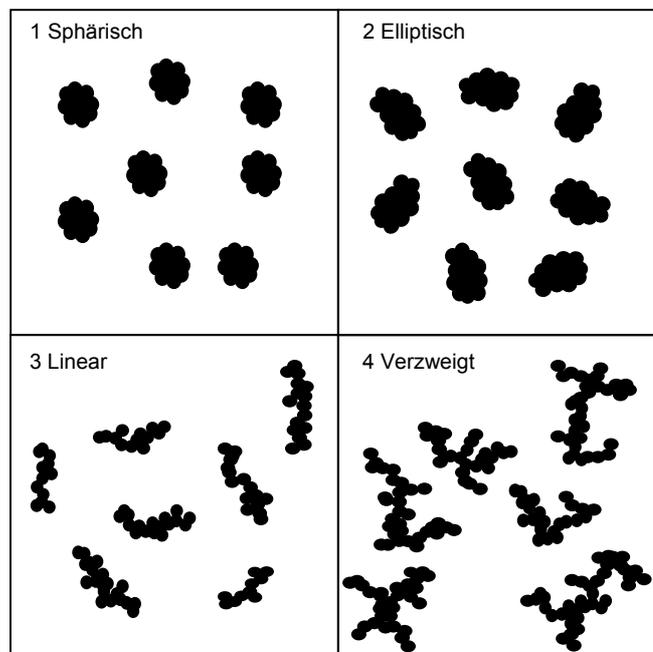


**Abb. 2.3-2** Abhängigkeit der makroskopischer Eigenschaften von der Primärpartikelgröße.

### 2.3.2 Aggregate und Agglomerate

Wie bereits erwähnt wurde, liegen die Primärpartikel im Carbon Black nicht in isolierter Form vor, sondern lagern sich vielmehr perlenartig zu *Aggregaten* unterschiedlicher Größe zusammen. Dabei besitzen kleinere Partikel größere Kontaktflächen, die zu einer Erhöhung der Selbstaggregation führen. Einzelne Primärpartikel werden über Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten und sind nur durch starke mechanische Einwirkung aus dem Aggregat zu entfernen. Ein solches *Aggregat* kann daher als ein separates, festes, kolloides Teilchen definiert werden, das im Carbon Black die kleinste dispergierbare Einheit darstellt und daher als eigentlicher Primärpartikel der Carbon Blacks betrachtet werden muss.

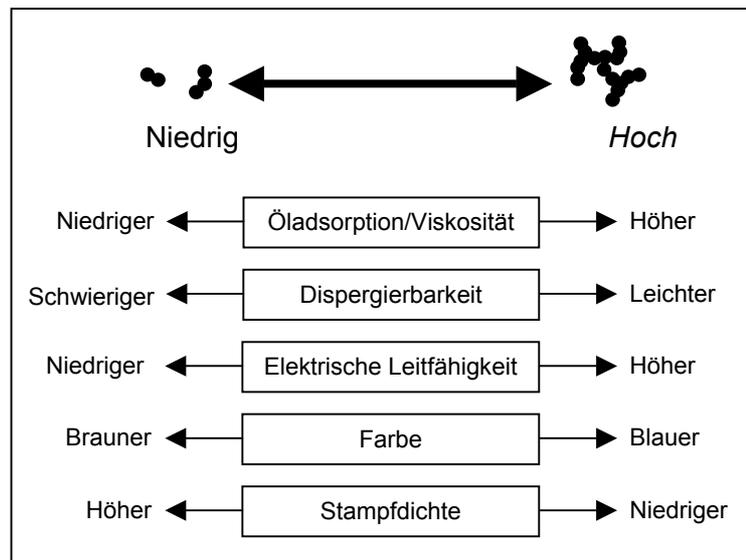
Die Form der Aggregate kann je nach Einstellung der Produktionsparameter variieren. Man unterscheidet zwischen sphärischen, elliptischen, linearen und verzweigten Aggregaten, die in *Abbildung 2.3-3* schematisch dargestellt sind. Die Aggregate selbst bilden wiederum lose *Agglomerate*, die leicht durch mechanische Einwirkungen oder Dispersion aufgebrochen werden können. Die Aggregate und Agglomerate werden schließlich durch das beschrieben, was als „Struktur“ der Carbon Blacks bezeichnet wird.<sup>[1,2,9,15]</sup>



**Abb. 2.3-3** Die vier Grundtypen der Carbon Black Aggregatstruktur.<sup>[15]</sup>

Der Einfluss des Aggregationsgrades auf die makroskopischen Eigenschaften der Carbon Blacks ist in *Abbildung 2.3-4* zusammenfassend dargestellt. Wenn die Primärpartikel größere Aggregate bilden, nimmt die Struktur zu und es bilden sich mehr kleinere als große Poren. Gleichzeitig erhöht sich die Viskosität der Carbon Blacks und die Dichte sowie die höchstmögliche Rußkonzentration nehmen ab. Zudem bilden größere Aggregate schwächere Agglomerate wodurch die Dispergierbarkeit erleichtert wird.

In Aggregaten sind die Primärpartikel relativ stark aneinandergelagert. Je stärker der Kontakt und je größer die Kontaktfläche ist, desto leichter ist der Ladungstransport. Mit steigendem Aggregationsgrad ist auch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten, da mit zunehmender Kontaktfläche der Ladungstransport zwischen der Primärpartikel erleichtert wird.<sup>[13,14]</sup>



**Abb. 2.3-4** Abhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften der Carbon Blacks vom Aggregationsgrad.<sup>[13]</sup>

### 2.3.3 Porosität in Carbon Blacks

Die Porosität der Carbon Blacks entsteht zum einen durch die porösen Strukturen der Primärpartikel selbst und zum anderen durch die Interpartikelräume in den Aggregaten und Agglomeraten. Sie kann zudem in zwei Kategorien unterteilt werden: in eine *offene* und eine *geschlossene* Porosität. Zur offenen Porosität gehören Kanäle und Hohlräume,

die je nach Größe für andere Teilchen zugänglich sind. Dazu zählen sowohl Poren in einer Festkörperoberfläche („äußere Porosität“) als auch innerhalb eines Festkörpers („innere Porosität“). Sind hingegen die inneren Poren auch für kleine Gasmoleküle nicht zugänglich, können sie der *geschlossenen* Porosität zugeordnet werden.<sup>[1,2,9]</sup>

Innere Poren können z. B. durch oxidative Aushöhlung der Zentren einzelner Partikel innerhalb eines Aggregats entstehen. Dabei nimmt die Gesamtzahl der Aggregate pro Masse aufgrund der oxidativen Entfernung des Kohlenstoffs zu (s. *Kapitel 2.2.3*). Ein zweiter Typ der inneren Porosität existiert oberflächennah in den eher ungeordneten Bereichen der Carbon Blacks und entsteht insbesondere bei der thermischen Behandlung bei hohen Temperaturen.

Die Porengrößen liegen im Nanometerbereich und können wiederum in drei Kategorien unterteilt werden: in *Mikro-* (< 2 nm), *Meso-* (2 – 50 nm) und *Makroporen* (> 50 nm).<sup>[16]</sup> Des Weiteren wird bei Mikroporen noch zwischen *Ultra-Mikroporen* (< 0,5 nm) und *Super-Mikroporen* (1-2 nm) unterschieden.<sup>[17]</sup>

**Tab. 2.3-1** Klassifizierung der Porengrößen.<sup>[16]</sup>

Kategorie	Porengröße
Mikroporen	< 2 nm
Mesoporen	2 – 50 nm
Makroporen	> 50 nm

In der sog. „Netzwerk-Theorie“ wird es hingegen als „irrtümliche Annahme“ bezeichnet, dass die Mikroporosität in Carbon Blacks aus miteinander verbundenen Röhren oder Schichtzwischenräumen besteht.<sup>[1,18]</sup> In diesem Model geht man vielmehr davon aus, dass die Kohlenstoffatome ein kovalentes, dreidimensionales Netzwerk bilden, in dem eine zufällige, lamellenartige Anordnung beobachtet werden kann. Das Netzwerk hat dabei eine geringe Dichte (< 1 g/cm<sup>3</sup>) und es sind die Volumenelemente zwischen den Kohlenstoffketten, die die Mikroporosität bestimmen. Wenn solche Volumenelemente bestehen, dann haben sie die Ausmaße von Atomen und Molekülen. Die Struktur des Kohlenstoffatomnetzwerks und die Mikroporosität sind somit eng miteinander verbunden. Die Verbindungskanäle der Mikroporen haben dabei unterschiedliche Größen und sind selbst Teil des Porensystems. Das bedeutet, dass alle Poren sowohl Teil des Adsorptions- als auch des Transportsystems sind.

Das dreidimensionale Netzwerkmodell ergibt sich auch aus der logischen Analyse der Carbon Black Formation und den Molekularsiebeigenschaften der Kohlenstoffe. Sie sind in der Lage Moleküle unterschiedlicher Größe zu adsorbieren. Dabei nimmt die Adsorptionsfähigkeit mit zunehmender Molekülgröße ab, da kleinere Poren immer weniger zugänglich sind. Wird dabei ausschließlich ein Röhrensystem zugrunde gelegt, wäre nur eine Adsorption von solchen Moleküle möglich, die durch die kleinsten Passagen gelangen können (Molekularsiebprinzip). Dies konnte bisher aber nicht beobachtet werden.

Die wichtigsten Techniken zur Bestimmung des Porositätsgrades in Carbon Black beruhen auf Dichte- und Gasadsorptionsmessungen. Eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung der Porosität, die Quecksilberporosimetrie, hat sich für Carbon Blacks nicht bewährt, da insbesondere bei kleinen Partikelgrößen die notwendigen hohen Drücke zu einer Kompression der Probe führen.<sup>[1]</sup>

#### 2.3.4 Die Dichte

Die Dichte von Carbon Black und anderen Feststoffen kann eine Vielzahl unterschiedlicher Bedeutungen haben. Als die *wahre* oder *tatsächliche Dichte* wird im Allgemeinen der Wert bezeichnet, der auf die Mikrokristallinität der Substanz beruht. Bei Carbon Black ist dies die Dichte der Primärpartikel, die etwa zwischen 1,81-1,89 g/cm<sup>3</sup> liegen kann.<sup>[1]</sup> Ein Vergleich mit der Dichte des Graphits (2,266 g/cm<sup>3</sup>) zeigt, dass beim Carbon Black die C-Atome weniger dicht gepackt sind, was u. a. auf die turbostatische Struktur der Primärpartikel zurückzuführen ist.

Beim Übergang vom Nanometer- in den Mikrometerbereich sind es die Aggregate, die die Gesamtdichte der Carbon Blacks bestimmen. Je nach Aggregationsgrad und –form bilden sich größere oder kleinere Hohlräume, die zu einer Verringerung der Dichte beitragen.

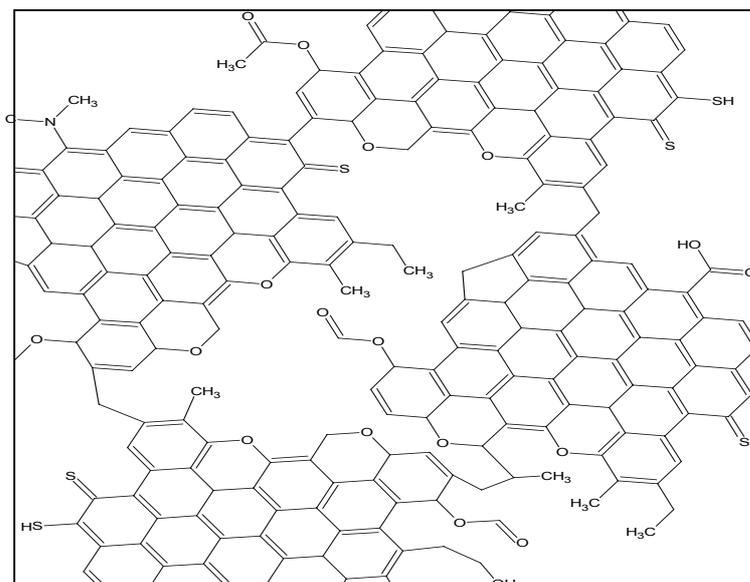
Im Millimeterbereich bilden die Aggregate locker gepackte Agglomerate mit größeren Hohlräumen. Im Gegensatz zu den Aggregaten ist es nun möglich, durch Pelletieren die Dichte zu erhöhen. Dabei kann die Dichte der Perlen fast das Doppelte des Pulvers erreichen und liegt in der Größenordnung von ca. 0,1 - 0,5 g/cm<sup>3</sup>.<sup>[3,7,8]</sup>

Aus industrieller Sicht hat die sogenannte *Stampfdichte* eine große Bedeutung. Sie ist das Verhältnis von Masse zu Volumen eines Stoffes nach „Stampfen“ unter festgelegten Bedingungen. Sie bestimmt das Transportvolumen und die Transportkosten der Carbon Blacks und ist somit von wirtschaftlicher Bedeutung.<sup>[3,8]</sup>

### 2.3.5 Oberflächenchemie

Je nach Herstellungsverfahren und Nachbehandlung bestehen Carbon Blacks zu 96 - 99 % aus Kohlenstoff (vgl. *Tabelle 2.3.2*). Die restlichen Anteile sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, die größtenteils in funktionellen Gruppen an der Oberfläche chemisch gebunden sind. Die Chemisorption der Heteroatome erfolgt hauptsächlich an Defektstellen der Carbon Blacks. Diese sind meist außerhalb der aromatischen Systeme an Ecken und Kanten zu finden, da an diesen Stellen die Oberflächenenergie am größten ist und eine Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten, und somit eine Chemisorption, bevorzugt stattfinden kann. Auch Kohlenstoffatome in Defektposition innerhalb einer Graphitebene können als Sorptionsstellen dienen und die Bildung von Heterocyclen innerhalb des aromatischen Systems ermöglichen.<sup>[1,2]</sup> *Abbildung 2.3-5* zeigt schematisch eine solche Rußoberfläche mit Defektstellen und Heteroatomgruppen.

Die Oxid-Gruppen auf der Porenoberfläche haben den größten Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften der Carbon Blacks, wie die Wasseradsorptionsfähigkeit und katalytische, chemische und elektrische Reaktivität. Hauptsächlich bilden sich dabei basische Hydroxyl-, saure Carboxyl- sowie Carbonyl- und Lacton-Gruppen auf der Oberfläche. Bei der Herstellung von Aktivrußen können dabei funktionelle Sauerstoffgruppen mit einem Massenanteil von bis zu 15 % eingeführt werden.<sup>[2]</sup> Bei den hier untersuchten Furnace Blacks liegt der Sauerstoffgehalt unter 2 Gew.% (s. *Tabelle A.1-1*).



**Abb. 2.3-5** Rußoberfläche mit Defektstruktur.

**Tab. 2.3-2** Ergebnisse aus Elementaranalysen von Pigmentrußen.<sup>[3]</sup>

<b>Ruß-Typ</b>	<b>C Gew.%</b>	<b>H Gew.%</b>	<b>N Gew.%</b>	<b>O Gew.%</b>
Flamm-Ruß	98,5	0,4	0,1	0,4
Furnace-Ruß	97,3 – 98	0,3 – 0,6	0,2 – 0,3	0,5 – 1
Furnace-Ruß (oxidiert)	96,5 – 97	0,4 – 0,6	0,2 – 0,3	2
Gas-Ruß (grobteilig)	96,5	1	0,1	2
Gas-Ruß (feinteilig)	94,5 – 96	1	0,1 – 0,2	2,5 – 4
Gas-Ruß (oxidiert)	86,0 – 89	1	0,5 – 0,7	9,0 – 15

## 2.4 Standardanalysemethoden in der Industrie

### 2.4.1 Bestimmung der Primärpartikelgröße

Die mittleren Partikelgrößen können mit Hilfe der Elektronenmikroskopie relativ genau bestimmt werden. Diese Methode ist allerdings relativ zeit – und kostenintensiv und somit als analytische Standardmethode eher ungeeignet. Die Partikelgrößen werden daher meist indirekt über die spezifische Oberfläche bestimmt. Unter Berücksichtigung einer mittleren Carbon Black Dichte  $\rho_{CB}$  (in  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) kann folgende Formel für sphärische Partikel angewendet werden:<sup>[1]</sup>

$$d = \frac{6000}{\rho_{CB} \sigma_s} \quad (2.4-1)$$

Hierbei ist  $d$  der Partikeldurchmesser in Nanometern und  $\sigma_s$  die spezifische Oberfläche (in  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Da die Aggregation die spezifische Oberfläche verringert, muss der Aggregationsgrad ebenfalls berücksichtigt werden.

### 2.4.2 Bestimmung des Aggregationsgrades

Die Aggregatform und –größenverteilung kann ebenfalls mit Hilfe der Elektronenmikroskopie bestimmt werden. Eine häufig angewandte, aber weniger spezifische Methode ist die *Öladsorptionsmethode*.<sup>[1,3]</sup> Das Prinzip besteht darin, dass zu

einem Ruß solange ein Öl hinzugegeben wird, bis das Gemisch bestimmte Fließeigenschaften erreicht. Bei dem Öl handelt es sich um *Dibutylphthalat* (DBP), das zunächst die Poren der Aggregate füllt. Eine weitere Zugabe führt nur noch zu einer Benetzung der Oberfläche, das sich makroskopisch durch eine Abnahme der Viskosität des Ruß-Öl-Gemisches bemerkbar macht. Die benötigte Menge DBP ist schließlich ein Maß für die Aggregatstruktur und wird in  $\text{cm}^3$  pro 100 g Ruß angegeben. Ein hoher DBP-Wert kennzeichnet eine hohe, ein kleiner Wert eine niedrige Struktur. Die DBP-Werte der in dieser Arbeit untersuchten Carbon Blacks sind im Anhang in *Tabelle A.1-1* aufgeführt.

### 2.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche  $\sigma_s = S/m$  beschreibt das Verhältnis zwischen der Oberfläche  $S$  einer Substanz zu ihrer Masse  $m$  (Einheit:  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Bei nichtporösen Medien kann ein direkter Zusammenhang zwischen Partikelgröße und spezifischer Oberfläche hergestellt werden. Bei Carbon Black ist eine solche Korrelation aufgrund der Aggregation nicht möglich. Daher wurden verschiedene Methoden entwickelt, die Oberfläche zu ermitteln.

Das grundlegende Prinzip der hauptsächlich angewandten Methoden basiert auf der Adsorption von Molekülen aus flüssiger oder gasförmiger Phase. Zu den drei wichtigsten Methoden gehört die Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller (BET-Adsorption), die Adsorption von Cetyltrimethyl-ammoniumbromid (CTAB) aus wässriger Lösung und die Iod-Adsorption. Alle drei Methoden haben sich aufgrund ihrer Einfachheit und Reproduzierbarkeit bewährt und werden auch in der Industrie zur Qualitätskontrolle eingesetzt.<sup>[1,2,9,12]</sup> Die Oberfläche eines Festkörpers lässt sich schließlich aus der Anzahl der adsorbierten Gasteilchen bei vollständiger Monolayerbelegung bestimmen.

$$S = L a_0 S_{molek} \quad (2.4-2)$$

$S_{molek}$  ist die, von einem Adsorbatmolekül bei vollständiger Monolayerbelegung besetzte Adsorbentoberfläche und  $L$  die Avogadro-Konstante. Unter der Annahme, dass die Anlagerung der adsorbierten Gasmoleküle auf einer Oberfläche die gleiche ist, wie die innerhalb einer Flüssigkeit auf einer ebenen Oberfläche, kommt man zu folgender Formel:<sup>[17]</sup>

$$S_{molek} = f \left( \frac{M}{\rho_L L} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.4-3)$$

Dabei ist  $\rho_L$  die Dichte des Adsorbats in der flüssigen Phase und  $M$  seine molare Masse.  $f$  ist ein Packungsfaktor, der für 12 nächste Nachbarn in einer Flüssigkeit und 6 innerhalb einer Ebene gleich 1,091 ist.  $S_{molek}$  ist aber nicht nur abhängig von der Größe und Form des Adsorbat-Moleküls, sondern auch von den Oberflächeneigenschaften des Adsorbents.  $S_{molek}$  aus einer vollständigen Monolayerbelegung abzuleiten, wäre daher eine zu starke Vereinfachung.

### *Stickstoff-Adsorption*

Stickstoff ist das am häufigsten zur Oberflächenbestimmung verwendete Adsorbat. Auch Versuche mit Edelgasen, wie z. B. Argon, Krypton und Xenon wurden vorgestellt, haben sich aber, im Gegensatz zum Stickstoff, als industrieller Standard nicht durchsetzen können. Als Grundlage dient die BET-Adsorptionstheorie, die im Vergleich zur Langmuir-Adsorption von einer Mehrfachbelegung der Oberfläche ausgeht. Für eine ausführliche Beschreibung beider Theorien wird auf *Kapitel 3.2.2* verwiesen.

### *CTAB-Adsorption*

Die *CTAB-Adsorptionsmethode* dient zur Bestimmung der äußeren Oberfläche eines porösen Festkörpers. Dabei wird Cetyltrimethyl-ammoniumbromid (CTAB) in Verbindung mit Natrium-di(2-ethyl-hexyl)sulfosuccinat als Adsorbent eingesetzt.<sup>[16]</sup> Das CTAB-Molekül ist wesentlich größer als z. B. das Stickstoffmolekül und kann daher nicht in kleine Poren eindringen. Der Beitrag der inneren und äußeren Porosität zur Gesamtoberfläche wird praktisch eliminiert und man bestimmt somit nur die „glatte“ Oberfläche eines Substrats, wie sie z. B. von Polymeren bei Carbon Black Partikeln „gesehen“ wird. Die Kombination mit der BET-Methode würde hingegen die innere Oberfläche einer porösen Substanz liefern.<sup>[4,8,13]</sup>

### *Iod-Adsorptionszahl*

Die Bestimmung der Iodadsorption in Carbon Black ist ein bei der Qualitätskontrolle häufig angewandtes Verfahren. Die sogenannte *Iodzahl* gibt dabei die adsorbierte Menge Iod in Milligramm pro Gramm Carbon Black an. Die Konzentration der Iodlösung wird so kalibriert, dass sie mit der N<sub>2</sub>-Adsorption korreliert werden kann.<sup>[3]</sup>