

## Kohlenstoffnanopartikel

DOI: 10.1002/ange.200500685

### Hierarchisch strukturierter Kohlenstoff: Immobilisierung von Kohlenstoffnanofasern auf der Oberfläche und im Innern modifizierter Aktivkohle

Dang Sheng Su,\* Xiaowei Chen, Gisela Weinberg,  
Achim Klein-Hofmann, Olaf Timpe,  
Sharifah Bee Abd. Hamid und Robert Schlögl

Basierend auf dem wachsenden Wissensstand über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kohlenstoff-nanoröhrchen (CNTs; carbon nanotubes) und -nanofasern (CNFs; carbon nanofibers) finden sich vielfache Anwendungen dieser Materialien in der Nanotechnologie,<sup>[1–5]</sup> z. B. für Feldeffekttransistoren, eindimensionale Quantendrähte, Feldemitter und Wasserstoffspeicher. In den meisten Fällen werden entweder einzelne Objekte (in der Nanoelektronik) oder in eine Matrix eingebettete Fasern genutzt. Die äußere Oberfläche der CNTs und CNFs kann auf die gewünschten chemischen Eigenschaften zwischen metallisch (Graphitschichten parallel zur Faser- oder Röhrchenachse) und sauer-basisch (alle prismatischen Facetten entlang der Faserachse exponiert und mit Hydroxygruppen gesättigt) zugeschnitten werden.<sup>[6,7]</sup> Weitere Anwendungen, speziell in der chemischen Nanotechnologie, finden sich in der Trinkwasser-aufbereitung durch selektive Chemisorption unerwünschter Spezies (Mn, As, Hg, Fe), zur Modifikation von Polymereigenschaften (Wärmeleitung, elektrische Leitung, mechanisches Spannungs-Entspannungs-Verhalten) und als Katalysator oder Katalysatorträger.<sup>[8–19]</sup> Voraussetzung für solche Anwendungen ist die Verfügbarkeit von großen Mengen an CNTs oder CNFs mit wohldefinierten Oberflächen und geeigneten chemischen und mechanischen Eigenschaften. Darüber hinaus muss die Möglichkeit bestehen, die Nanoteilchen zu großen Objekten zusammenzulagern, um auf diese Weise die hydrodynamischen Eigenschaften zu optimieren, sodass ein effektiver Kontakt mit einer reagierenden Matrix gewährleistet ist. Aus diesem Grund sind bewegliche, locker gebundene Nanoteilchen ungeeignet, da ihre überstrukturellen Eigenschaften nicht kontrollierbar sind und der Zugang des Reaktionsmediums zu den Nanostrukturen durch mechanischen Zwang verhindert oder zumindest eingeschränkt wird. Ein Ansatz besteht darin, verzweigte Über-

[\*] Dr. D. S. Su, Dr. X. Chen, G. Weinberg, A. Klein-Hofmann,  
Dr. O. Timpe, Prof. R. Schlögl  
Abteilung Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8413-4401  
E-mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de  
Prof. S. B. A. Hamid  
Combinatorial Technology and Catalysis Research Center  
University of Malaya  
50603 Kuala Lumpur (Malaysia)

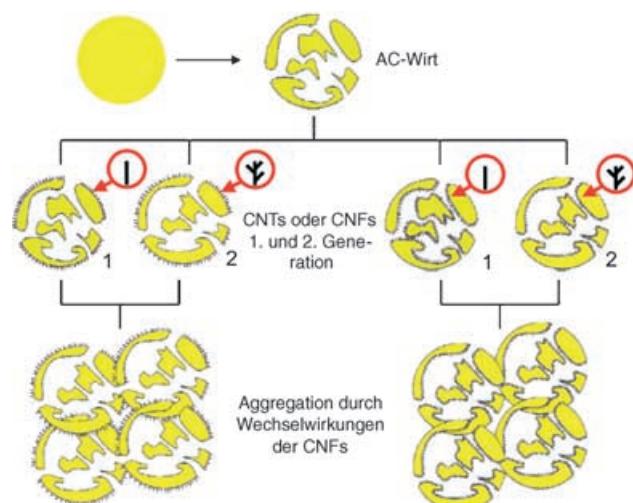
strukturen aus CNT- oder CNF-Einheiten zu erzeugen, um so die Oberfläche zu maximieren und eine Oberflächenrauigkeit herzustellen, die eine Verflechtung z.B. mit Polymeren ermöglicht.

Ziel ist daher die hierarchische Selbstorganisation von Nanokohlenstoff-Einheiten zu kleineren Objekten oder die Organisation auf einem robusten Träger, wenn größere Abmessungen beabsichtigt sind. Im Hinblick auf chemische Anwendungen ist es wünschenswert, nur ein einziges chemisches Element zur Strukturierung zu verwenden und Kombinationen aus Nanokohlenstoff und anderen Trägermaterialien möglichst zu vermeiden. Die andernfalls auftretenden Diskontinuitäten hätten unter anderem schlechte Transporteigenschaften und chemische Instabilitäten zur Folge.

Ein ideales Substrat ist Aktivkohle, die typischerweise aus Ligninen und Silikaten besteht, starke Bindungen aufweist, über mehrere Dimensionen wohlstrukturiert aufgebaut, chemisch modifizierbar und in Massen verfügbar ist.<sup>[20]</sup> Natürliche Vorstufen von Aktivkohle<sup>[21]</sup> stellen durch ihre Zellstruktur von vornherein ein makroskopisch geordnetes Netzwerk bereit und profitieren außerdem von ihren anorganischen Komponenten, die als chemische Ankerpunkte für einen Katalysator, z.B. Nanokohlenstoff, fungieren. Es ist entscheidend, dass die Wechselwirkung zwischen dem Nanokohlenstoff und dem Aktivkohleträger stark und inert ist, damit die hierarchische Strukturierung auch während längerer Präparationsschritte erhalten bleibt.

Wir beschreiben hier Methoden, um aus Bioabfall der Palmölproduktion gewonnene Aktivkohle als Trägermaterial für Nanokohlenstoff zu modifizieren. Mit diesen Verfahren wurde eine Serie von immobilisierten CNFs in verschiedenen Modifikationen erhalten. Nanostrukturierter Kohlenstoff kann auf der äußeren Oberfläche von Aktivkohle immobilisiert werden, wodurch für Füll- und Bindemittelanwendungen geeignete Geometrien entstehen. Eine andere Methode besteht darin, durch Einbrennen von großen Poren in die Volumenstruktur der Aktivkohle (durch chemische Oxidation) und Befüllen dieser Poren mit Nanokohlenstoff hierarchisch strukturierte Kohlenstoffmaterialien zu erzeugen, bei denen die CNFs im Träger eingebettet sind. Solche Materialien sind für Sorptions- und katalytische Anwendungen geeignet.

Das Konzept für die Herstellung dieser hierarchischen Kohlenstoffmaterialien ist in Schema 1 illustriert. Durch katalytisches Brennen werden auf makroskopischer Ebene die „weichen“ Bestandteile des Biopolymers selektiv entfernt, sodass ein makroskopisches Gerüst aus massiven Aktivkohleaggregaten zurückbleibt. Die oxidische Form des Katalysators, die bei der zur Porenbildung ausgeführten Oxidation entstanden ist, wird in eine metallische Form überführt und in die Kohlenstoffmatrix versenkt. In reduzierender Atmosphäre wird der Kohlenstoff durch die katalytischen Metallpartikel lokal vergast. Die resultierende Form wird als Träger für die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) organischer Moleküle zur Erzeugung von Nanokohlenstoffen erster und zweiter Generation genutzt. Die Kompositteilchen aus immobilisiertem Nanokohlenstoff in oder auf Aktivkohle (NACs; nanocarbon-activated composites) können durch Wechselwirkung der Kohlenstoffnanostruktur-

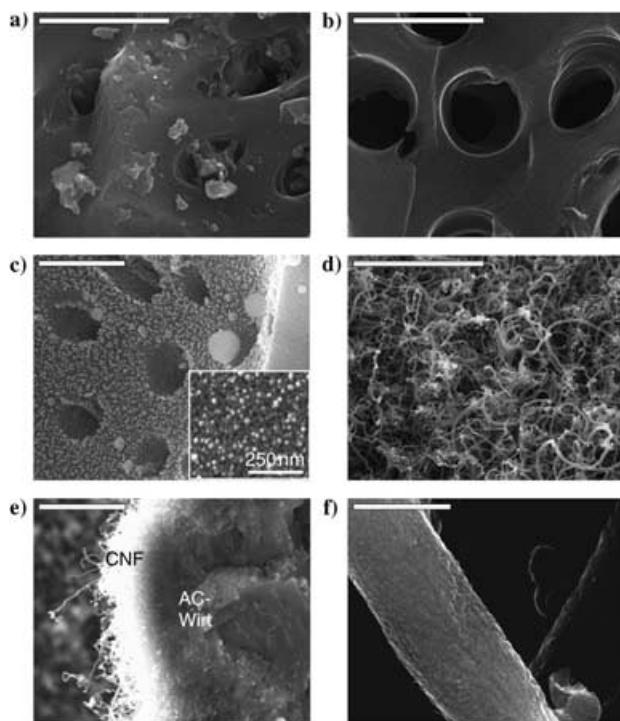


**Schema 1.** Konzept zur Erzeugung geometrischer Hierarchien durch Modifizieren von Aktivkohle mit Nanokohlenstoff.

ren auf den Oberflächen zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Das Transportvermögen des Materials lässt sich über die Dichte der Nanostrukturen und den Füllungsgrad des porösen Kohlenstoffträgers steuern. Ein eventuell notwendiger abschließender Schritt zur Modifizierung der chemischen Oberfläche ist in Schema 1 nicht dargestellt. Die Lokalisation der Katalysatorpartikel in oder auf dem Aktivkohlegerüst kann über die Abscheidungsbedingungen der Katalysatorvorstufe (Ionenaustausch oder homogene Fällung) beeinflusst werden.

Durch Variation der einzelnen Präparationsschritte – 1) Imprägnierung mit dem Katalysator, 2) Kalzinierung des Trägerkohlenstoffs, 3) Reduktion des Katalysators und Wachstum des Nanokohlenstoffs – lässt sich eine Serie von eingebetteten oder immobilisierten CNTs oder CNFs erhalten. Zur Herstellung der Nanostrukturen bevorzugen wir das CVD-Verfahren, da es gegenüber der Entladung im elektrischen Bogen oder Laserablationen Vorteile aufweist. Mit der CVD-Methode sind z.B. gezielt ein- oder mehrwandige CNTs zugänglich, und durch Verwendung verschiedener Kohlenwasserstoffe können ausgerichtete CNTs erhalten werden. Außerdem lassen sich, bei moderaten Temperaturen, sehr große Mengen an CNTs oder CNFs erzeugen, deren Strukturen zudem über die Wachstumsparameter gesteuert werden können. Die CVD-Methode ist somit das vielversprechendste Verfahren zur Synthese von CNTs und CNFs im großen Maßstab.<sup>[1,22–26]</sup> Als Katalysator verwendet man bevorzugt Eisen, da es sowohl in der Oxidation des Kohlenstoffs als auch im Wachstumsprozess des Nanokohlenstoffs unter reduzierenden Bedingungen katalytisch aktiv ist.

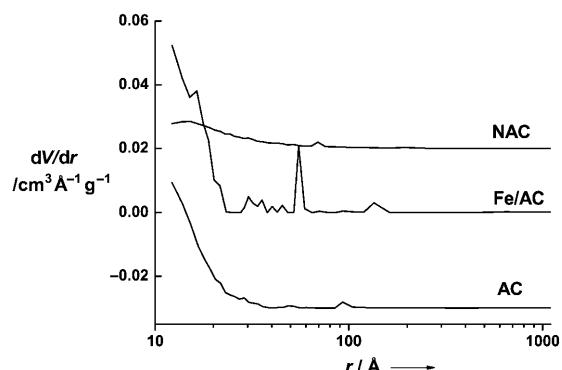
Die aus Schalen von Palmkernen gewonnene Kohlenstoffvorstufe hat typischerweise eine BET-Oberfläche von  $1081 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und ein Porenvolumen von  $0.365 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Eine Rasterelektronenmikroskopie(SEM)-Aufnahme der so erhaltenen Aktivkohle ist in Abbildung 1a gezeigt. Um den Wirt für die spätere hierarchische Struktur zu präparieren, wurde die Aktivkohle unter milden Bedingungen bei  $400^\circ\text{C}$  4 h an Luft oxidiert. Während dieser Behandlung kam es zu einem



**Abbildung 1.** SEM-Aufnahmen: a) Aktivkohle; b) Aktivkohle nach Kalzinerung bei 400°C; c) 1 Gew.-% Fe/Aktivkohle; Einschub: vergrößerter Ausschnitt eines Katalysatorpartikels; d) Kohlenstoffnanofasern auf Aktivkohle; e) Querschnitt einer CNF, die auf der äußeren Oberfläche von Aktivkohle immobilisiert wurde; f) einzelne CNF zur Verdeutlichung der rauen Oberflächenmorphologie. Maßstäbe: 2 μm in (a–c), 20 μm in (d), 10 μm in (e), 500 nm in (f).

Masseverlust der Aktivkohle von 5.2 Gew.-%. Abbildung 1 b zeigt eine SEM-Aufnahme der Aktivkohle nach der milden Oxidation. Bei dieser Temperatur bewirkt die Oxidation eine Entfernung von kleineren Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche und eine Reinigung der Aktivkohleporen. Außerdem werden die Poren vergrößert, wie aus einem Vergleich der SEM-Aufnahmen in Abbildung 1 a und 1 b deutlich hervorgeht.

Die SEM-Aufnahme in Abbildung 1 c zeigt die katalytischen Eisenpartikel, die durch Imprägnierung, Oxidation und Reduktion auf der Aktivkohleoberfläche aufgebracht wurden. Aus der Auftragung der BJH-Porengrößenverteilung in Abbildung 2 ist ersichtlich, dass das Volumen der Mesoporen im Fe/AC-Katalysator deutlich größer ist als beim Ausgangsmaterial. Die spezifische BET-Oberfläche des Fe/AC-Katalysators beträgt  $1490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , und das Porenvolumen steigt auf  $0.551 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Parallel zur Mesoporenbildung setzt eine Vergrößerung der Mikroporen ein, wie im BJH-Diagramm in Abbildung 2 bei einer Porengröße um ca.  $20 \text{ Å}$  sichtbar ist. Nach der katalytischen Abscheidung einer Mischung aus  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{H}_2$  bei  $700^\circ\text{C}$  auf dem Fe/AC-Katalysator bilden sich Nanofasern, die die Aktivkohle bedecken (Abbildung 1 d). Die Fasern bilden sich unorientiert auf dem Träger, sodass ein Gewirr aus verwobenen Nanofasern auf der Aktivkohle entsteht, und zeigen eine breite Verteilung ihrer Durchmesser von 20 bis 300 nm. Eine SEM-Querschnittsaufnahme in Abbildung 1 e bestätigt, dass sich die

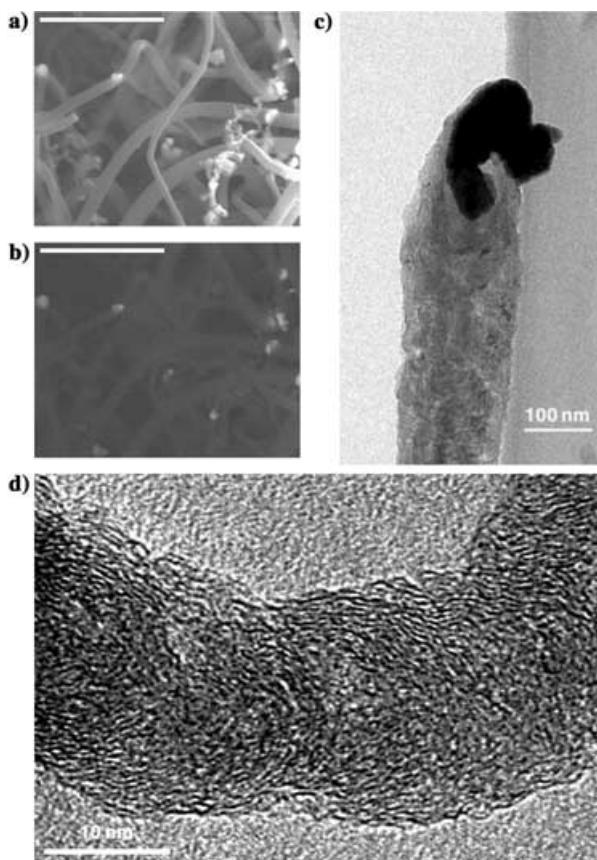


**Abbildung 2.** Porengrößenverteilung (gemäß BJH-Adsorption) von Aktivkohle, Fe/AC und Aktivkohle mit immobilisierten CNFs. Zur besseren Unterscheidung sind die Kurven für NAC und AC mit einem Offset von 0.02 bzw.  $-0.03$  versehen.

Nanostrukturen auf der äußeren Oberfläche der Aktivkohle bilden. In Abbildung 1 f wird die stark ausgeprägte Rauigkeit der äußeren Oberfläche der CNFs deutlich. Eine derartige Morphologie ist für die Hydrodynamik von Sorptionsprozessen aus flüssiger Phase nützlich. Eingesetzt als Additiv in polymeren Materialien können aufgrund der morphologischen Beschaffenheit der Oberfläche so zusätzliche mechanische und chemische Ankerplätze zur Verfügung gestellt werden.

Die Ausbeute an Kohlenstoffnanofasern auf einem Fe/AC-Wirt beträgt ca.  $105 \text{ g C pro g Fe}$ . Der Wachstumsprozess erfolgt analog zum wohlbekannten Mechanismus der Gasphasenabscheidung von CNTs und CNFs, bestehend aus Auflösung, Diffusion und Fällung von Kohlenstoffatomen im Katalysatorpartikel.<sup>[27]</sup> In Aufnahmen im Sekundärelektronen- (Abbildung 3 a) und im Rückstreuelektronenmodus (Abbildung 3 b) sind die auf der Aktivkohle aufgebrachten Kohlenstoffnanofasern zu erkennen. Durch Vergleich der Kontraste können die Eisenkatalysatorpartikel als helle Objekte im Rückstreuelektronenbild lokalisiert werden. Die meisten Eisenkatalysatorpartikel befinden sich auf der Spitze der CNF, wie in der Transmissionselektronenmikroskopie-(TEM)-Aufnahme in Abbildung 3 c zu sehen ist. Somit erfolgt das Wachstum hauptsächlich an der Spitze der CNF („Tip-Growing“-Modell),<sup>[5,28]</sup> wenn auch einige wenige Eisenpartikel in der Mitte der Kohlenstoffnanofasern gefunden werden.

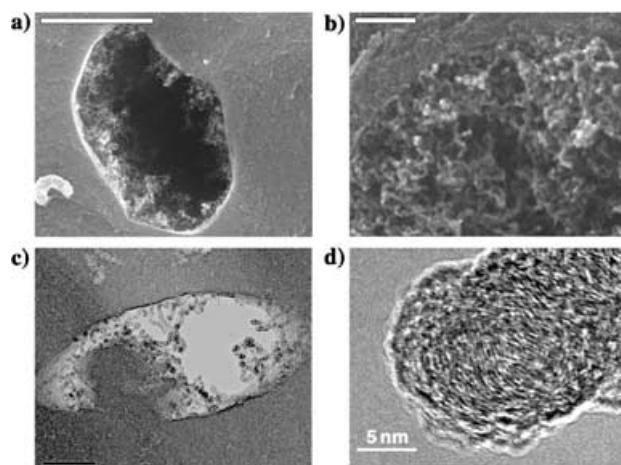
Hochauflösende TEM-Aufnahmen der Kohlenstoffnanofasern (Abbildung 3 d) zeigen ein Fischgrätenmuster der Kohlenstoffnanofasern, was den Ursprung der in den SEM-Aufnahmen (Abbildung 1 f) zu erkennenden Rauigkeit erklärt. Mit Blick auf mögliche Anwendungen war vorgesehen, möglichst viele prismatische Facetten an der Oberfläche des Nanokohlenstoffs zu exponieren, ohne dabei die mechanische Stabilität zu beeinträchtigen. Form und Größe des Metallkatalysators kontrollieren die Morphologie des Nanokohlenstoffs.<sup>[29]</sup> Baker et al. berichteten, dass aus großen Fe-Partikeln ( $> 20 \text{ nm}$ ) bevorzugt Nanofasern und aus kleineren ( $< 20 \text{ nm}$ ) Nanoröhrchen entstehen.<sup>[30,31]</sup> Eine hohe Beladung führte bei den gewählten Aktivierungsbedingungen zu einer Aggregation der Katalysatorpartikel (Abbildung 3 c) und der gewünschten rauen Oberflächenmorphologie der CNF.



**Abbildung 3.** a,b) SEM-Aufnahme einer immobilisierten CNF mit Fe-Katalysator (Maßstab: 5 µm): a) SE-Modus, b) BSE-Modus; helle Flecken markieren die Eisenpartikel. c) TEM-Aufnahme einer immobilisierten CNF mit an der Spitze lokalisierten Eisenpartikeln. d) Hochauflösende TEM-Aufnahme, die das Fischgrätenmuster einer CNF zeigt.

Die SEM-Aufnahme in Abbildung 4a zeigt einen Querschnitt durch ein Aktivkohleteilchen mit immobilisiertem Nanokohlenstoff. Man erkennt eine große Pore, in deren Innern Haar- oder Mikrobürstenstrukturen sichtbar sind (siehe auch SEM-Aufnahme in Abbildung 1b). Die Vergrößerung in Abbildung 4b macht deutlich, dass die dendritische Struktur durch eine Verflechtung der CNFs während des CVD-Prozesses entsteht. TEM-Aufnahmen des Porenquerschnitts in Abbildung 4c belegen, dass die CNFs auf der inneren Porenfläche gewachsen sind. Der Durchmesser der CNFs variiert zwischen 20 und 50 nm. Die auf der inneren Porenfläche immobilisierten CNFs sind kürzer als die CNFs auf der äußeren Oberfläche der Aktivkohle, was durch Transportlimitierung des Ethens in die Poren begründet sein könnte. Die Mikrostruktur der CNFs in den Poren ist in der hochauflösenden TEM-Aufnahme in Abbildung 4d zu sehen.

Die elektronenmikroskopischen Ergebnisse werden durch BET-Messungen bestätigt. Die spezifische BET-Oberfläche von Aktivkohle mit eingebetteten CNFs beträgt  $305 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und ist um den Faktor 5 kleiner



**Abbildung 4.** a) Querschnitts-SEM-Aufnahme eines Aktivkohleteilchens mit immobilisierten CNFs; b) vergrößerter Ausschnitt von (a); c) Querschnitt-TEM-Aufnahme eines Aktivkohleteilchens mit immobilisierten CNFs; d) hochauflösende Aufnahme einer CNF aus (c). Maßstäbe: 2 µm in (a), 200 nm in (b) und (c).

als beim Fe/AC-System. Durch die partielle Befüllung der Poren mit CNFs sinkt das Porenvolumen auf  $0.289 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Die Porengrößenverteilung der Mikroporen ist deutlich breiter, was durch die zusätzlich geschaffenen Hohlräume innerhalb des CNF-Geflechts begründet ist (Abbildung 2).

Wegen der reduzierenden Reaktionsatmosphäre wurde erwartet, dass die Oberfläche der frisch bereiteten CNFs kaum saure Oxogruppen aufweist und die Chemisorption durch Ionenaustausch mit OH-Gruppen eine untergeordnete Rolle spielt. Auf der anderen Seite sollten die zusätzlich geschaffenen Hohlräume zwischen den nanostrukturierten, verwobenen CNFs sowie die rauere Oberflächenbeschaffenheit die Bildung von Agglomeraten kondensierbarer Spezies erleichtern und daher eine Filtration von schwer adsorbierbaren Spezies ermöglichen. Derartige Spezies sind z.B. Oxoanionen der Übergangsmetalle. Überprüft wurde dies durch ein Experiment, bei dem die Adsorption von nicht-kondensierbarem Chromat in alkalischer Lösung und von kondensierbarem Heteropolymolybdat  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  in saurer Lösung verglichen wurde. In Tabelle 1 sind die Adsorptionskapazitäten pro Einheitsmasse und -oberfläche zusammengefasst. Die Aktivkohle adsorbiert Chromat durch Ionenaustausch an sauren Hydroxygruppen auf der Oberfläche.

**Tabelle 1:** Adsorption von Chromat und Heteropolymolybdat in wässrigen Lösungen von Aktivkohle (AC), Aktivkohle nach Kalzinieren bei  $400^\circ\text{C}$  (AC-400) und Aktivkohle mit immobilisierten CNFs.

	BET [ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ]	ads. $[\text{CrO}_4]^{2-}$ [ $\mu\text{mol g}^{-1}$ ] <sup>[a]</sup>	ads. $[\text{CrO}_4]^{2-}$ (rel.) [ $\mu\text{mol m}^{-2}$ ] <sup>[b]</sup>	ads. [PMo] <sup>[c]</sup> [ $\mu\text{mol g}^{-1}$ ]	ads. [PMo] (rel.) [ $\mu\text{mol m}^{-2}$ ]
AC-400	1490	67	0.016	15.5	0.120
AC	1081	73	0.034	2.5	0.024
NAC	305	55	— <sup>[d]</sup>	16.6	0.660
Blindversuch	—	55	—	0 <sup>[e]</sup>	—

[a] Bestimmt anhand der Absorption bei 420 nm. [b] Werte relativ zur Blindprobe. [c]  $[\text{PMo}] = \text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ . [d] Die Konzentration nach Beendigung des Experiments ist mit der Blindprobe identisch. [e] In allen Lösungen verstärkte sich die Absorption (325 nm) nach dem Experiment; die Adsorption von [PMo] im Blindversuch wurde auf null gesetzt.

che, die durch die Immobilisierung der CNFs verloren gehen. Hingegen adsorbieren die Polyoxomolybdate wegen ihres hohen Ladungs-Oberfläche-Verhältnisses nur schwach an Hydroxygruppen. Eine Polykondensation solcher Anionen zu oxyhydroxidischen Polymeren kann durch die Änderung der Oberflächenstruktur der Aktivkohle sowie durch Füllen der Poren mit CNFs erreicht werden. Durch milde Oxidation wurde die Aktivkohle so präpariert, dass die Adsorptionskapazität um den Faktor 5 (nach Kalzinierung) oder 27 (nach Immobilisierung von CNFs) gesteigert wurde (Tabelle 1).

Durch chemische Gasphasenabscheidung von Ethen wurde hierarchisch strukturierter Kohlenstoff, bestehend aus Kohlenstoffnanofasern auf der Oberfläche oder im Innern modifizierter Aktivkohle, hergestellt. Die Aktivkohle wurde aus Bioabfall der Palmölproduktion erhalten, durch milde Oxidation vorbehandelt und mit einem Eisenkatalytor imprägniert. Das Verfahren ist kostengünstig und auf größere Produktionsmaßstäbe übertragbar. Adsorptionsexperimente machen deutlich, dass die Nanostrukturierung von Kohlenstoffoberflächen eine geeignete Strategie zum rationalen Design von Adsorbentien ist. Es wird erwartet, dass die Polymerisation von metallischen Polyanionen innerhalb von CNF-beckten Aktivkohleteilchen durch Veränderung der Porengrößenverteilung, der Rauigkeit und durch eine zusätzliche Funktionalisierung der CNF-Oberflächen optimiert werden kann.

## Experimentelles

Die als Trägermaterial verwendete Aktivkohle wurde vom CombiCat-Forschungszentrum der Universität Malaya (Malaysia) zur Verfügung gestellt. Palmkernschalen, ein Abfallprodukt aus der Palmölproduktion, dienten als Ausgangsmaterial. Neben Kohlenstoff als Hauptbestandteil sind kleinere Mengen an Silicaten und Spuren von Eisen (in Form von Eisensilikaten) vorhanden. Die Schalen der Palmkerne wurden unter Stickstoff bei 350 °C verkocht und anschließend unter Dampf bei 600 °C aktiviert. Der Träger wurde bei 400 °C 4 h in Luft kalziniert. Die Fe/AC-Vorstufe mit 1 Gew.-% Fe wurde durch nasschemische Imprägnierung aus einer wässrigen 0.09 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung hergestellt. Die Aktivkohle wurde bei 400 °C mit 1 % Eisenoxid (bezogen auf wasserfreien Kohlenstoff) beladen. Nach Trocknung bei 60 °C über Nacht wurde die Probe bei 500 °C 4 h in Stickstoffatmosphäre kalziniert, wobei sich die Porenstruktur ausbildete. Die mit Fe imprägnierte Probe wurde bei 700 °C in  $\text{H}_2$  4 h reduziert. 100 mg der Fe/AC-Vorstufe mit 1 Gew.-% Fe wurden in einen vertikalen Quarzreaktor überführt und über Nacht mit He bespült. Ein kontrolliertes Wachstum der Kohlenstoffnanofasern wurde durch Behandlung der Fe/AC-Vorstufe bei 700 °C in einem Gasstrom (125 mL min<sup>-1</sup>) aus 60 %  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$  in Helium bei Atmosphärendruck erreicht.

Für die Adsorptionsexperimente wurden 10 mg Aktivkohle oder CNF-beckte Aktivkohle in 1.5 mL wässrigen Lösungen von  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1 mM) suspendiert. Die Suspensionen wurden bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Die  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Konzentrationen wurden photometrisch bei einer Wellenlänge von 325 nm bestimmt. Der Adsorptionstest wurde in einem „Eppendorf Cap“ (2.0 mL Volumen, Material Polyethylen) durchgeführt. Auf die Verwendung eines Puffers wurde verzichtet; bei den Experimenten mit Heteropolymolybdat stellte sich ein pH-Wert von ca. 3 ein, mit Chromat erhielt man etwa pH 8.5. SEM-Untersuchungen wurden an einem Hitachi-S-4000-FEG im Sekundärelektronen- (SE) und im Rückstremodus (BSE) bei einer Beschleunigungsspannung von

15 kV durchgeführt. TEM-Messungen erfolgten an einem Philips-CM-200-LaB<sub>6</sub> bei 200 kV.

Eingegangen am 23. Februar 2005  
Online veröffentlicht am 25. Juli 2005

**Stichwörter:** Adsorption · Aktivkohle · Hierarchische Strukturen · Kohlenstoffnanofasern

- [1] M. Terrones, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 419.
- [2] W. Qian, T. Liu, Z. Wang, H. Yu, Z. Li, F. Wei, G. Luo, *Carbon* **2003**, *41*, 2487.
- [3] K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, *42*, 481.
- [4] A. Huczko, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 617.
- [5] C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, *Carbon* **2003**, *41*, 539.
- [6] R. Schlögl in *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1863–1900.
- [7] H.-P. Boehm, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 533.
- [8] C. Pham-Huu, N. Keller, L. J. Charbonniere, R. Ziessel, M. J. Ledoux, *Chem. Commun.* **2000**, 1871.
- [9] H. X. Luo, Z. J. Shi, N. Q. Li, Z. N. Gu, Q. K. Zhuang, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 915.
- [10] R. Gao, C. D. Tan, R. T. K. Baker, *Catal. Today* **2001**, *65*, 19.
- [11] R. Vieira, C. Pham-Huu, N. Keller, M. J. Ledoux, *Chem. Commun.* **2002**, 954.
- [12] C. H. Liang, Z. L. Li, J. S. Qiu, C. Li, *J. Catal.* **2002**, *211*, 278.
- [13] W. Z. Li, C. H. Liang, J. S. Qiu, W. J. Zhou, H. M. Han, Z. B. Wei, G. Q. Sun, Q. Xin, *Carbon* **2002**, *40*, 787.
- [14] T. G. Ros, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2868.
- [15] M. L. Toebes, F. F. Prinsloo, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Catal.* **2003**, *214*, 78.
- [16] V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 733.
- [17] G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2066.
- [18] R. Vieira, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* **2004**, *274*, 1.
- [19] R. Vieira, D. Bastos-Netto, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* **2005**, *279*, 35.
- [20] J.-B. Donnet, R. C. Bansal, M.-J. Wang in *Carbon Black. Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [21] F. J. Rodriguez-Reinoso in National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review, [http://www.omri.org/AC\\_processing.pdf](http://www.omri.org/AC_processing.pdf) (**1995**).
- [22] S. Zhu, C.-H. Su, S. L. Lehoczky, I. Muntele, D. Illa, *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 1825.
- [23] M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *J. Catal.* **2004**, *214*, 197.
- [24] K. Otsuka, Y. Abe, N. Kanai, Y. Kobayashi, S. Takenaka, E. Tanabe, *Carbon* **2004**, *42*, 727.
- [25] A. K. M. F. Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 229.
- [26] L. C. Qin, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 457.
- [27] J. C. Charlier, S. Iijima, *Top. Appl. Phys.* **2001**, *80*, 55.
- [28] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 657.
- [29] M. Audier, M. Coulon, A. Oberlin, *Carbon* **1980**, *18*, 73.
- [30] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *J. Catal.* **1972**, *26*, 51.
- [31] R. T. K. Baker, N. M. Rodrigues in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 2, **1999**.