

Ein nanostrukturierter chemischer Reaktor in Chipgröße**

Alexander Popp und Jörg J. Schneider*

Basierend auf dem Lab-on-a-Chip-Konzept hat man in den letzten Jahren einzelne oder multiple Prozessschritte auf die Größe von wenigen Quadratzentimetern oder -millimetern miniaturisiert. Die außergewöhnlichen Wärme- und Masse-transporteigenschaften von Fluidikapparaturen wie Mikromischern, Mikrowärmetauschern oder Mikroreaktoren waren dabei ein Anreiz für die kontinuierliche Verkleinerung von thermischen und chemischen Prozessen. Aufgrund der Möglichkeit, mit geringsten Fluidmengen auszukommen, haben Mikroreaktoren in der Erforschung von chemischen Reaktionen und Katalysatoren, bei der Handhabung potenziell gefährlicher Reaktanten, beim Screening von pharmazeutischen Produkten und in der Diagnose biologischer Systeme an Bedeutung gewonnen.^[1-3]

Ein entscheidender Aspekt von Mikroreaktoren ist das Oberfläche-Volumen-Verhältnis, das sich momentan im Bereich zwischen 1×10^4 und $5 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ bewegt. Eine weitere Verkleinerung der linearen Abmessungen in den Nanometerbereich würde zu einer beträchtlichen Verbesserung des Wärme- und Massentransports führen und so eine isotherme Reaktionsführung begünstigen. Dies wiederum ermöglicht eine bessere Steuerung der chemischen Prozessparameter.

Die große Oberfläche in Mikroreaktoren ergibt sich durch die miniaturisierten Reaktionskanäle im Größenbereich von 50 bis 500 μm , die zumeist über photolithographische Prozesse oder mikromaschinelle Bearbeitungstechniken hergestellt werden.^[1,4] Allerdings sind die Abmessungen der Reaktionskanäle, die durch solche Top-down-Methoden hergestellt werden können, durch die Wellenlänge der bei der Photolithographie verwendeten Strahlung oder durch die Größe der mikromaschinellen Werkzeuge nach unten begrenzt.

Wir stellen hier einen Bottom-up-Ansatz zur Herstellung eines mechanisch stabilen, flexiblen und porösen Monolithen aus Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) in makroskopischen Abmessungen vor, der als nanostrukturierter chemischer Reaktor verwendet werden kann. Dieses neuartige Reaktordesign zeichnet sich durch ein drastisch gesteigertes Oberfläche-Volumen-Verhältnis von etwa 5×10^6 bis $2 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ aus, das derzeitige Mikroreaktoren, die als Stand der Technik gelten, um mehr als zwei Größenordnungen übertrifft. Um

die einzelnen Kohlenstoffnanoröhren wird hierbei ein kontinuierlicher Fluss geführt, der katalytische Reaktionen auf einer Sub- μm - bis nm-Skala ermöglicht.

Poröses Aluminiumoxid, das durch elektrochemische Oxidation zugänglich ist, ist ein weit verbreitetes Templatmaterial für Nanoabformungen.^[5] Es zeichnet sich durch parallele, hexagonal angeordnete, zylindrische Poren aus, deren Poredurchmesser im Bereich von 10 bis 200 nm^[6] eingestellt werden kann (Abbildung 1a). Die variable Poros-

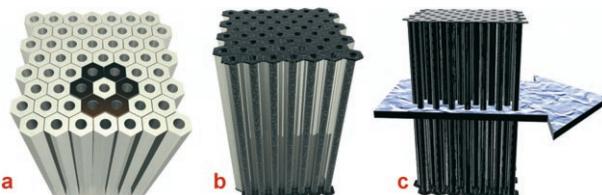


Abbildung 1. a) Poröses Aluminiumoxidtemplat mit hexagonal angeordneten Poren. b) Aluminiumoxid/Kohlenstoff-Kompositstruktur; Kohlenstoffnanoröhren, die sich als Abdruck der Poren ergeben, verbinden die obere und untere Kohlenstoffdeckschicht. c) Offene Struktur aus Kohlenstoffnanoröhren als Negativabdruck von (a), die nach dem Entfernen des Aluminiumoxids erhalten wird. Der Pfeil deutet die spätere Führung des Fluids an, das die Röhren auf der Außenseite umspült.

sität sowie die Möglichkeit, die Höhe des Templa zwischen wenigen und mehreren hundert Mikrometern anzupassen, machen poröses Aluminiumoxid zu einem vielseitigen Material, das außerdem eine hohe thermische Stabilität bietet.

In einer chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) wird ausgehend von Propylen zunächst eine Kohlenstoffschicht in den Poren und gleichzeitig auf der Ober- und Unterseite von porösem Aluminiumoxid erzeugt (Abbildung 1b). Anschließend wird das Aluminiumoxidtemplat nasschemisch entfernt und eine monolithische Kohlenstoffstruktur als Negativabdruck erhalten. Diese ist freitragend und flexibel und weist eine obere und untere Kohlenstoffdeckschicht auf, zwischen denen die mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren eingebettet sind (Abbildung 1c). Der Gehalt an Aluminiumoxid, der nach dem Ätzen noch verblieben ist, beträgt etwa 0.4 At.-% (EDAX), was eine nahezu vollständige Entfernung des Templatmaterials anzeigt.

Die resultierende Struktur besteht aus Nanoröhren, die zu makroskopischen Abmessungen von bis zu 3 cm^2 angeordnet werden konnten. Die Struktur hat eine Höhe H von 50 μm , kann leicht mit einer Pinzette gehalten werden (Abbildung 2b) und zeigt eine bemerkenswerte mechanische Stabilität, ist aber gleichzeitig flexibel.

Die obere und untere Deckschicht der Struktur ist nicht von den Röhren separiert, vielmehr gehen Röhren und Deckschichten ineinander über. Wir halten besonders diese

[*] Dipl.-Ing. A. Popp, Prof. Dr. J. J. Schneider
Fachbereich Chemie, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und
Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt
64287 Darmstadt, Petersenstraße 18 (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-163-470
E-Mail: joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de

[**] Die Autoren danken Dr. M. an der Heiden, TU Darmstadt, für
gaschromatographische Untersuchungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802954> zu finden.

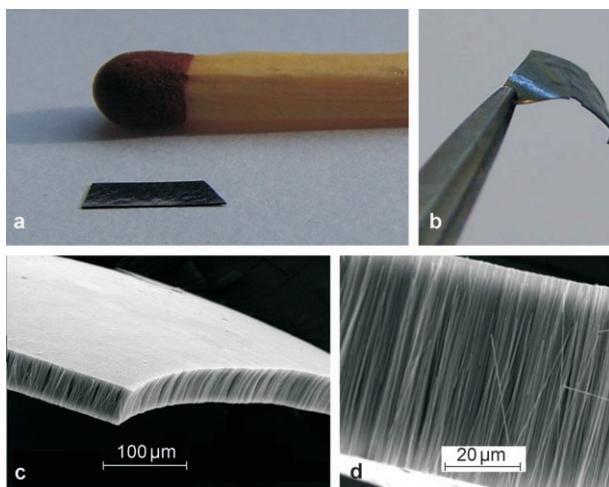


Abbildung 2. a) Nanostrukturierter Reaktor mit makroskopischer Gesamtabmessung. b) Die hautartige, flexible Struktur aus Kohlenstoff wird mit einer Pinzette gegriffen. c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberseite der Kohlenstoffdeckschicht. d) Nähere Be trachtung der Struktur von der Seite, die die geraden und parallelen Röhren in einer dreidimensionalen Anordnung zeigt.

Eigenschaft für wesentlich für die strukturelle Stabilität, aber auch für die mechanische Flexibilität der Struktur. Die Durchmesserverteilung der Röhren ist eng und kann durch den Porendurchmesser des Aluminiumoxidtemplates gesteuert werden. Daneben können der Grad der Graphitisierung sowie die Wandstärke der Röhren und Deckschichten über die Bedingungen des CVD-Prozesses eingestellt werden. In Abhängigkeit von den Syntheseparametern kann die obere und untere Deckschicht entweder geschlossen oder als poröser Film hergestellt werden, sodass das Innere der Kohlenstoffröhren weiterhin zugängig ist.

Eine besondere Eigenschaft von Kohlenstoffnanoröhren ist ihre hohe Wärmeleitfähigkeit,^[7] die es ermöglicht, Temperaturgradienten zu minimieren. Neben der Möglichkeit, Katalysatorpartikel an den Röhren anzubinden, führt die massive Anordnung der CNTs zu einer drastischen Erhöhung der spezifischen Oberfläche. Eine Verbesserung der Reaktoreffizienz in den Kanälen eines herkömmlichen Mikroreaktors konnte bereits in der Literatur gezeigt werden.^[8]

Hier stellt die monolithische Kohlenstoffstruktur den Reaktor selbst dar, bestehend aus parallel angeordneten Kohlenstoffnanoröhren, die von einer oberen und unteren Kohlenstoffstoffsdeckenschicht begrenzt sind.

Der fließende Übergang zwischen den Röhren und Deckschichten bietet nicht nur die Möglichkeit, den Wärmeübergang zu verbessern, sondern ermöglicht auch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit über angeordnete CNT-Bündel im Reaktor. Dies könnte wertvolle Informationen über Reaktanten und die Reaktionskinetik liefern und außerdem eine Regelung des Reaktors gestatten. Weitere Arbeiten in diese Richtungen sind derzeit im Gange.

Mit Blick auf Anwendungen können die Röhren auf ihrer Oberfläche funktionalisiert werden. Zudem ist es möglich, den Innenraum der Röhren zu nutzen, der aufgrund der po-

rösen oberen und unteren Deckschichten weiterhin zugänglich ist. Damit könnte ein zweiter Fluss innerhalb der Röhren^[9] als Kreuzstrom geführt werden, oder der Innenraum könnte zur Verstärkung der Struktur genutzt werden, indem man andere Materialien in die Röhren einführt.

Um die Größe der aktiven Oberfläche abzuschätzen, wurde das Oberfläche-Volumen-Verhältnis der Struktur berechnet. Die Zahl der Nanoröhren N in einer Fläche A_T mit Durchmesser d_T ist über die Porosität ε und den mittleren Poredurchmesser \bar{d} zugänglich. Beide Größen können mit Hilfe von BET-Messungen oder durch Bildanalyse erhalten werden. Die Porosität ε ist über das Verhältnis von Hohlvolumen V_v zu Gesamtvolumen V_T nach Gleichung (1) definiert.

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_x} = \frac{N \frac{\overline{d}^2 \pi}{4} H}{A_x H} = \frac{\overline{d}^2 N}{d_x^2} \quad (1)$$

Weil die Kohlenstoffstruktur ein Negativabdruck des Templatzes ist, entspricht der äußere Röhrendurchmesser dem Porendurchmesser, und die Länge der Röhren entspricht der Höhe des Templatzes. Das Oberfläche-Volumen-Verhältnis ist das Verhältnis der Summe der äußeren Oberfläche aller CNTs in einem bestimmten Bereich und der Oberfläche der oberen und unteren Deckschicht dividiert durch das Gesamtvolumen der Struktur [Gl. (2)].

$$V = \frac{\frac{N}{d^2} \overbrace{\pi H}^{\text{Gesamtvolumen}} + \frac{1}{2} d^2 \pi (1-\varepsilon)}{\frac{d^2}{4} \pi H} = \frac{\frac{\varepsilon}{d} 4H + 2(1-\varepsilon)}{H} \quad (2)$$

Die berechnete Oberfläche berücksichtigt jedoch nur die äußere Oberfläche der Röhren, die zur Verfügung steht, wenn ein Fluss um die Röhren gemäß Abbildung 1c erzeugt wird. Wird auch die innere Oberfläche der Röhren berücksichtigt, ist die Oberfläche der Struktur fast doppelt so groß. Die Nanoröhren, die über diesen Prozess hergestellt werden, nehmen den Hohlraum des Templats ein, sodass für den Fluss ein Volumenanteil von $(1-\varepsilon)V_t$ zur Verfügung steht.

Bei Röhrendurchmessern von unter 400 nm ergeben sich bereits Oberfläche-Volumen-Verhältnisse von mehr als $1 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (Abbildung 3), die bei Anwendung von höheren Porositäten und geringeren Templat Höhen noch günstiger ausfallen. Im Allgemeinen beträgt die Porosität^[10] von porösem Aluminiumoxid 0,1, sie kann jedoch durch Aufweitung der Poren durch nasschemisches Ätzen^[11] weiter erhöht werden.

Um einen Prototyp des nanostrukturierten Reaktors zu realisieren, wurde ein Templat mit einem mittleren Poren-durchmesser von 161 nm, einer Porosität von 0.22 und einer Templat-höhe von 50 μm verwendet. Dies entspricht einem Oberfläche-Volumen-Verhältnis der Kohlenstoffstruktur von

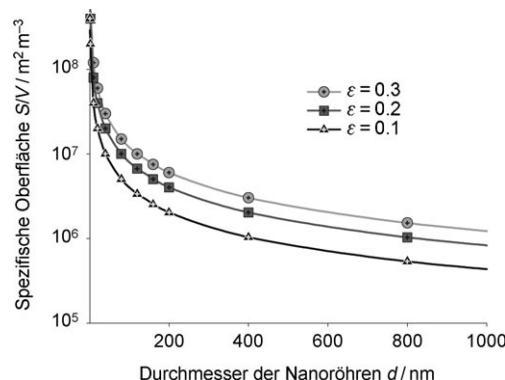


Abbildung 3. Oberflächen-Volumen-Verhältnis S/V als Funktion des Röhrendurchmessers d bei unterschiedlichen Porositäten ε und einer festen Röhrenlänge von 50 μm . Die Oberfläche erhöht sich bei Verringerung des Röhrendurchmessers drastisch.

$5.5 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (hundertmal größer als bei derzeit eingesetzten mikrostrukturierten Reaktoren).

Da die Kohlenstoffstruktur mit einem Gehäuse versehen werden musste (Abbildung 2c), um eine integrierte und geschlossene Reaktorgeometrie zu erhalten, und um weiterhin die Anschlüsse für den Ein- und Auslass am Reaktor anzu bringen, wurden zwei verschiedene Prototypen realisiert: Für den Prototyp I wurde die Struktur in einen Polymethylmethacrylat(PMMA)-Block eingebettet (Abbildung 4a).

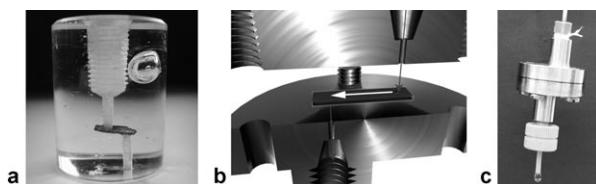


Abbildung 4. a) Prototyp I mit einer in einen PMMA-Block eingebetteten Struktur. Das Schraubgewinde auf der Oberseite dient zur Anbindung einer HPLC-Pumpe. b) Schematische Darstellung von Prototyp II: Die Struktur wird zwischen zwei Stahlbacken fixiert, wobei der Zugang zur Struktur geschaffen wird, indem die obere und untere Deckschicht mit Löchern versehen wird. Anschließend kann der Fluss um die Röhren durch die Struktur hindurch erfolgen. c) Reaktorprototyp II im Betrieb (siehe auch Video in den Hintergrundinformationen).

Um einen Zugang zur Struktur zu schaffen, wurden in lateralem Abstand zwei kleine Löcher durch den PMMA-Block in die obere und untere Kohlenstoffdeckschicht gebohrt (Abbildung 4a und S2 in den Hintergrundinformationen). Dabei wird die Kohlenstoffstruktur lokal geöffnet, und der Fluss der Reaktanten in die Struktur (Einlass) ermöglicht. Das Fluid kann daraufhin die Kohlenstoffröhren umströmen und verlässt die Struktur durch die zweite Öffnung in der Kohlenstoffdeckschicht (Auslass).

Für Prototyp II wurde die Kohlenstoffstruktur mit Acrylkleber zwischen zwei Metallbacken fixiert, die jeweils mit einem exzentrisch angebrachten Stutzen versehen sind, der die Struktur sowohl in Position hält und weiterhin als Dichtmaterial zwischen Struktur und Metallbacken dient (Abbildung 4b). Der Ein- und Auslass der Reaktanten wurde

realisiert, indem die obere und untere Kohlenstoffdeckschicht der Struktur durchstoßen wurde. Es wurden Gewindebohrungen verwendet, um eine HPLC-Pumpe am Reaktor anzuschließen, um so eine kontinuierlichen Speisung des Reaktors zu gewährleisten (siehe Video in den Hintergrundinformationen).

Zur Fertigung beider Reaktorprototypen (Abbildung 4) wurden die Kohlenstoff/Aluminiumoxid-Proben zunächst mit einer gleichmäßigen Schicht aus Parylen umhüllt,^[12] anschließend wurde die Polymerhülle lokal geöffnet, um das Aluminiumoxid wegzulösen. Die Parylen-Polymerhülle diente dabei einer zusätzlichen Stabilisierung der Kohlenstoffstruktur.

Um die Reaktorgeometrie zu testen, wurde eine Palladium-katalysierte Transferhydrierung^[13] von *p*-Chlornitrobenzol zu *p*-Chloranilin als Testreaktion gewählt, um zum einen die Belegung der Kohlenstoffnanoröhrenstruktur mit Metallnanopartikeln und zum anderen die generelle Funktionsweise des nanoskaligen Reaktorkonzepts zu überprüfen. Palladium-Katalysatorpartikel wurden durch Imprägnieren der Kohlenstoffstruktur mit einer methanolischen Pd^{2+} -Lösung und anschließende Reduktion mit Hydrazinhydrat zu Pd^0 erhalten. Die Reaktanten wurden mithilfe einer HPLC-Pumpe durch die Struktur gepumpt. Der Druckverlust war im Verlauf des Versuchs ($> 10 \text{ min}$) konstant, was darauf hindeutet, dass die Kohlenstoffstruktur keiner zeitlichen Veränderung unterliegt. Die Reaktanten wurden aufgefangen und einer gaschromatischen Untersuchung unterzogen.

Bei einer Flussgeschwindigkeit von 0.6 mL min^{-1} und einer Entfernung von 4 mm zwischen Ein- und Auslass wurde ein Druck von $27 \pm 2.8 \text{ bar}$ gemessen. Die nicht optimierte Ausbeute an *p*-Chloranilin lag bei 2.6% (siehe auch die Hintergrundinformationen).

Wir haben eine neuartige flexible nano/makointegrierte monolithische Kohlenstoffstruktur hergestellt, die aus parallel angeordneten Kohlenstoffröhren zwischen einer oberen und unteren Kohlenstoffdeckschicht besteht. Die gesamte Struktur kann in einem Schritt in einem nichtkatalytischen CVD-Prozess mit Aluminiumoxid als Templat und Propylen als Kohlenstoffvorstufe erzeugt werden.

Durch Integrierung in ein passendes Gehäuse (Prototyp I oder II) kann die Struktur als nanostrukturierter Reaktor verwendet werden, dessen Oberflächen-Volumen-Verhältnis das derzeitiger Mikroreaktoren um mehr als zwei Größenordnungen übersteigt. Die Ergebnisse sind ein wichtiger Schritt hin zur Integrierung von Kohlenstoffnanoröhren in makroskopische Bauelemente.

Experimentelles

Die Abscheidung von Kohlenstoff wurde in einem CVD-Reaktor bei 750°C für 10 min ausgeführt. Es wurde eine Induktionsheizung mit einem Templatthalter aus Kohlenstoff verwendet und eine Temperaturrampe von 20 min bis zum Erreichen der Endtemperatur festgelegt. Propylen (C_3H_6) diente als Kohlenstoffquelle, und Argon (Ar) wurde als Trägergas genutzt. Poröse Aluminiumoxidmembranen (Whatman Anodisc) wurden als Templat eingesetzt. Nach der Abscheidung des Kohlenstoffs wurde das Aluminiumoxid mit Flusssäure (HF) entfernt. Der mittlere Porendurchmesser und die Porosität der

Struktur wurden durch Auszählen von mehr als 500 Poren durchmessern ermittelt.

Für die Testreaktion wurde der nanostrukturierte Reaktor an eine HPLC-Pumpe angeschlossen. Palladium-Nanopartikel wurden hergestellt, indem eine methanolische Natriumtetrachloropalladat(II)-Lösung ($\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$) und anschließend Hydrazinhydrat ($\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$) durch die Struktur gepumpt wurde. Anschließend wurde mit Methanol (CH_3OH) gewaschen. *p*-Chlornitrobenzol ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) und Ammoniumformiat (HCOONH_4) wurden in Methanol gelöst und als Reaktantengemisch durch die Struktur gepumpt.

Eingegangen am 20. Juni 2008,
veränderte Fassung am 31. Juli 2008
Online veröffentlicht am 10. Oktober 2008

Stichwörter: Fluidikverfahren · Katalyse ·
Kohlenstoffnanoröhren · Nanoreaktoren · Templatverfahren

-
- [1] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 410–451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 406–446.

- [2] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. Zhang, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4735–4757.
- [3] J. Köhler, T. Henkel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, *69*, 113–125.
- [4] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 7.
- [5] a) C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1739–1746; b) A.-H. Lui, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805; c) J. J. Schneider, J. Engstler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1723–1736.
- [6] J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun, X. H. Xia, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1841–1844.
- [7] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 215502.
- [8] N. Ishigami, H. Ago, Y. Motoyama, M. Takasaki, M. Shinagawa, K. Takahashi, T. Ikuta, M. Tsuji, *Chem. Commun.* **2007**, 1626–1628.
- [9] M. Whitby, N. Quirke, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 87–94.
- [10] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 677–680.
- [11] J. J. Schneider, J. Engstler, K. P. Budna, S. Franzka, C. Teichert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2352–2359.
- [12] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1966**, *4*, 3027–3039.
- [13] R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129–170.