

# Sphärische Partikel aus mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren: Bildungsmechanismus und katalytische Leistung\*\*

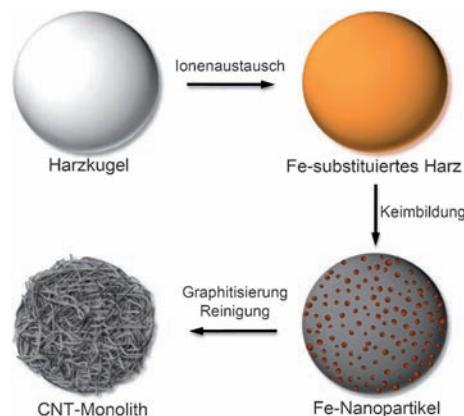
Jian Zhang, Rui Wang, Enze Liu, Xufeng Gao, Zhenhua Sun, Feng-Shou Xiao, \* Frank Girgsdies und Dang Sheng Su\*

Seit einigen Jahren ermöglicht der Entwicklungsstand der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) die großskalige Produktion von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs).<sup>[1]</sup> Üblicherweise werden Metall-Nanopartikel (z. B. Fe, Co, Ni) auf einem festen Träger immobilisiert, wo sie bei 700–1000°C gasförmige Kohlenwasserstoffe in kleinere Kohlenstofffragmente zersetzen. Die gebildeten Metallcarbide bewirken das Wachstum von faserförmigem Kohlenstoff als Strukturtemplat.<sup>[2,3]</sup> Die gebildeten CNTs sind jedoch nur lose an den Träger fixiert und lösen sich unweigerlich, insbesondere bei einer Flüssigphasenreinigung oder bei mechanischer Beanspruchung.<sup>[4]</sup> Die größten Schwierigkeiten bei der Handhabung des losen Pulvers sind Filtrationsschritte der Suspensionen sowie ein großer Druckabfall in Festbettreaktoren. Diese Probleme schränken den großskaligen Einsatz von CNTs stark ein. Faserförmiger Kohlenstoff, der auf einem strukturierten Träger fixiert ist (z. B. Aktivkohle, Kohlenstofffasern, poröse Gerüste, Graphit),<sup>[5,6]</sup> weist oftmals Bruchstellen in der Struktur auf. Zudem ist die zukünftige Verwendung von CNTs durch die technischen Rahmenbedingungen und den hohen Energieverbrauch des anspruchsvollen CVD-Prozesses begrenzt.

Zur Vermeidung jeglicher Nachbehandlung des Pulvers sowie des Explosionsrisikos bei der CVD-Synthese haben wir eine einfache Methode zur Produktion monolithischer CNTs als millimeterskalige Kugeln, welche eine sowohl mikro- als auch makroskopisch intakte Struktur aufweisen, entwickelt.

Der Gesamtprozess des CNT-Wachstums findet in einem hochreinen N<sub>2</sub>-Strom statt, und das Netzwerk der beteiligten Elementarschritte der Feststoffreaktion ist weniger komplex als beim weithin angewandten CVD-Prozess. Das Wachstum der CNTs basiert auf einer Feststoffreaktion, und die in hohem Maße graphitischen Nanoröhren können bei Temperaturen ab 400°C erzeugt werden. Die Wachstumsschritte wurden mittels In-situ-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenbeugung (XRD), IR- und Raman-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie untersucht.

Ein kommerzielles Styrol-Divinylbenzol-Copolymerharz wurde als Kohlenstoffvorstufe verwendet. Entsprechend Schema 1 wurden die Fe-beladenen Harzkugeln in N<sub>2</sub> oder im



**Schema 1.** Syntheseroute zu CNT-Monolithen.

Vakuum bei 800°C kalziniert, wobei deren Durchmesser von 0.77 auf 0.49 mm fällt, während die Dichte von 0.55 auf 0.91 g mL<sup>-1</sup> ansteigt. Eine neuartige makroskopische Struktur ist erkennbar, insbesondere nach Entfernung der Fe-Nanopartikel und des amorphen Kohlenstoffs in siedender konzentrierter HNO<sub>3</sub>. Wie in Abbildung 1 gezeigt, wird der Monolith von verknäuelten Nanoröhren in seiner sphärischen Struktur fixiert. Ein Blick auf den Querschnitt manuell zerkleinerter Kugeln zeigt keinerlei Unterschiede zwischen Volumen und Oberfläche, was eine homogene Verteilung der CNTs in den millimeterskaligen Kugeln belegt (Abbildung 1b). Die N<sub>2</sub>-Adsorptions-Desorptions-Isotherme zeigt eine Hystereseschleife als typisches Anzeichen einer Mesoporenstruktur. Die BET-Oberfläche und das Porenvolumen liegen bei 223.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und 0.42 mL g<sup>-1</sup>. Die Porenradienverteilung umfasst den Bereich von 2–15 nm.

Die hochauflösten SEM-Aufnahmen in Abbildung 1a zeigen, dass die CNTs überwiegend offen sind und im

[\*] Prof. Dr. J. Zhang, Dr. R. Wang, X. F. Gao, Dr. Z. H. Sun, Prof. Dr. D. S. Su  
Shenyang National Laboratory for Materials Science  
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences  
Shenyang, 110016 (China)  
E-Mail: dssu@imr.ac.cn  
Dr. F. Girgsdies, Prof. Dr. D. S. Su  
Abteilung Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
14195 Berlin (Deutschland)  
Prof. F. S. Xiao  
Department of Chemistry, Zhejiang University  
Hangzhou 310027 (China)  
E-Mail: fsxiao@zju.edu.cn

[\*\*] Diese Studie wurde durch folgende Institutionen finanziell unterstützt: MOST (2011CBA00504), NSFC (21133010, 21103203, 50921004, 20973079), Institute of Metal Research (O9NBA111A1), Liaoning Province (20101121), Max-Planck-Gesellschaft (Enerchem) und Zhejiang University. Wir danken Dr. Di Wang, Jinwei Li, Hao Zhang, Ming Xin, Dr. Bo Zhu und Prof. Feng Li für die technische Unterstützung und dem BESSY für die XPS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200969> zu finden.

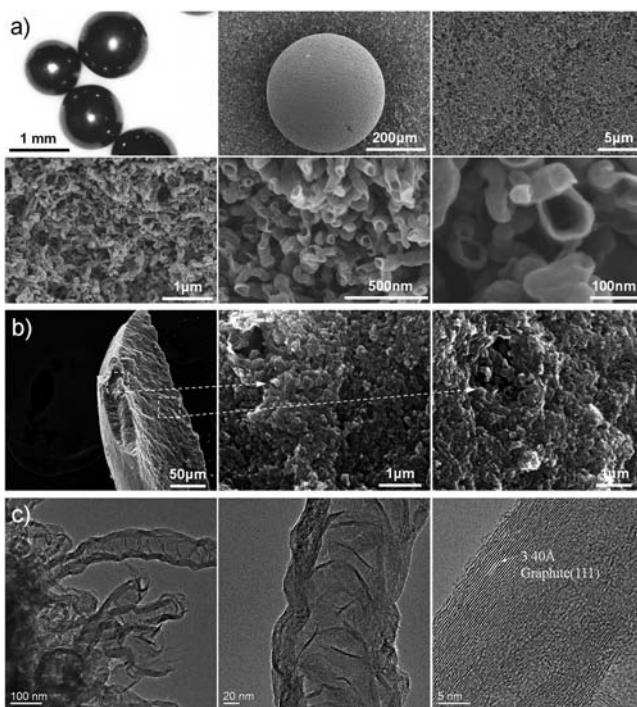


Abbildung 1. Mikroskopische Aufnahmen der bei 800°C kalzinierten und gereinigten CNT-Kugeln. a) Optische Mikroskopie und SEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen. b) SEM-Aufnahmen der Bruchstellen gereinigter CNT-Kugeln. c) TEM- und HRTEM-Aufnahmen einzelner CNTs.

Durchmesser zwischen 60 und 90 nm liegen. Ein kleiner Teil der CNTs weist im Innern eine fischgrätenartige Blockierung durch kleine gewellte graphitische Segmente auf (Abbildung 1c), wohingegen die restlichen CNTs eine durchgehend offene Struktur zeigen. Die Fülle an mikroskopischen Defekten an der Innenseite bietet sich für eine feste Verankerung externen Materials wie Metall-Nanopartikel, Proteine oder medizinische Wirkstoffe an. Die HRTEM-Aufnahmen untermauern die Schutzfunktion der Hülle durch den hohen Grad der Graphitisierung und die damit verbundene Beständigkeit des Materials. Der Kompressionstest zeigt, dass die Kugeln einer Belastung von  $17.6 \pm 7.2$  N standhalten können, was über elfmal höher ist als für die unstrukturierten Kugeln, welche unter den gleichen Bedingungen, allerdings ohne vorherigen Ionenaustausch, hergestellt wurden. Dies ist die Folge der speziellen Eigenheiten der selbstunterstützenden Nanostruktur der monolithischen CNTs.

Die mikroskopischen und spektroskopischen In-situ-Methoden erlauben eine Untersuchung des Bildungsmechanismus der CNTs über die Feststoffroute. In-situ-TEM wurde bei Temperaturstufen zwischen 400 und 800°C durchgeführt. Abbildung 2a zeigt eine Sequenz der CNT-Bildung bei 700°C, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit bei etwa  $69 \text{ nm min}^{-1}$  liegt. Ein Eisen-basiertes Nanopartikel gelangt in den Feststoff und katalysiert gleichzeitig das stetige Wachstum einer bambusförmigen Nanoröhre mit einem Außen-durchmesser von 37 nm. XRD (Abbildung 3a) und Elektronendiffraktogramme belegen, dass die Nanopartikel über den gesamten Prozess hinweg überwiegend fest bzw. als fluktu-

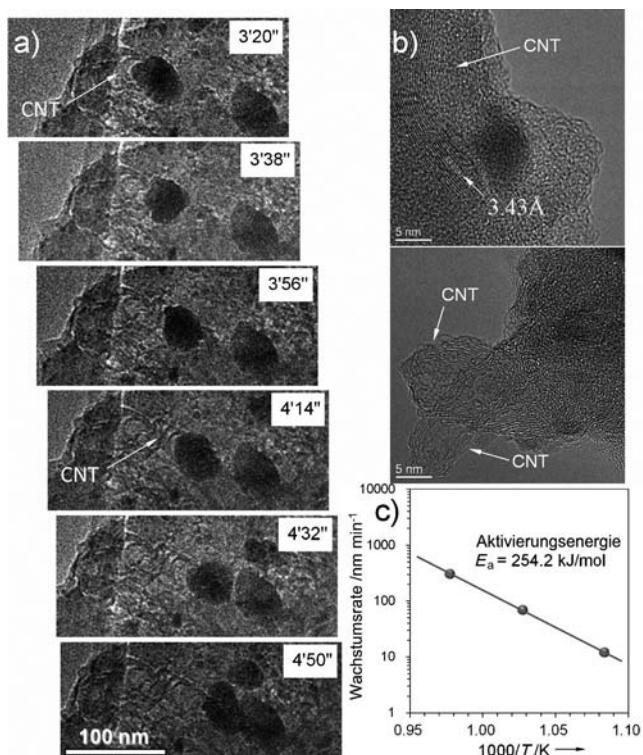


Abbildung 2. Charakterisierung des Wachstums der CNTs über eine Feststoffreaktion. a) Zeitaufgelöste In-situ-TEM-Aufnahmen bei 700°C. b) Hochaufgelöste Ex-situ-TEM-Aufnahmen der Eisencarbid-Nanopartikel und der bei 400°C synthetisierten CNTs. c) Wachstumsgeschwindigkeit der CNTs als Funktion der inversen Temperatur.

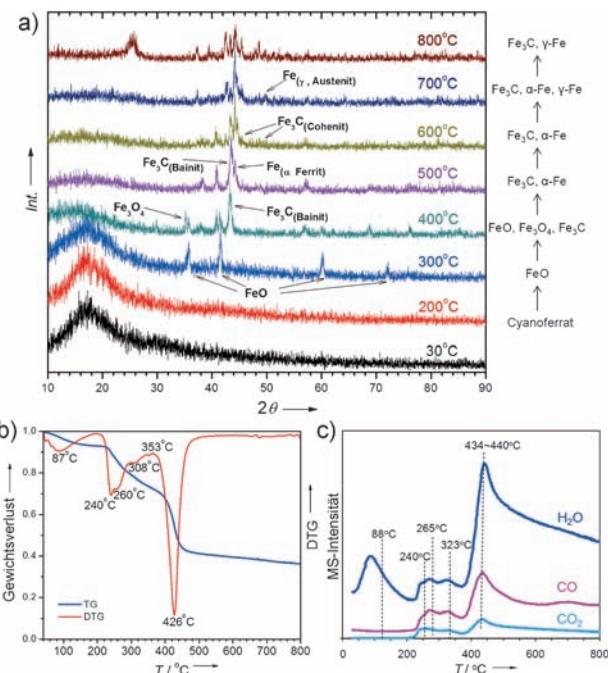


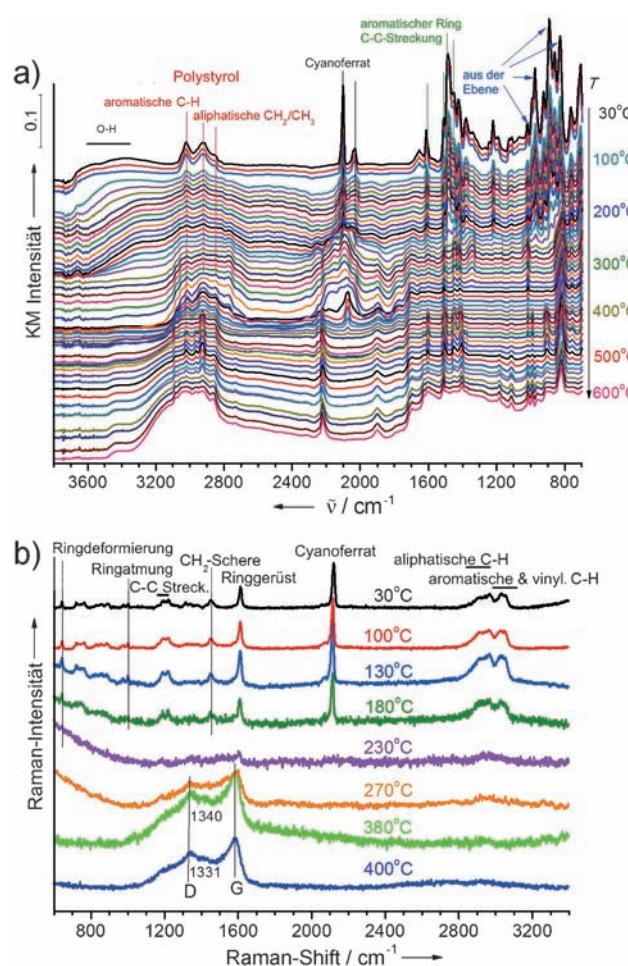
Abbildung 3. a) In-situ-Pulver-Röntgendiffraktogramme entlang der Syntheseroute bis 800°C. b) Gravimetrische und c) massenspektrometrische Analyse während der TG-DSC-Experimente. Bedingungen: Heizrate 5 K min<sup>-1</sup>, 40 mL min<sup>-1</sup> Ar.

ierende Kristalle vorliegen. Der dynamische Formwechsel der Metallkristallite ermöglicht es ihnen, unter die sie umgebende Barriere aus festem Kohlenstoff zu gelangen, was letztendlich zur selbsttragenden und porösen Struktur der erzeugten Kugeln beiträgt. Graphitische Nanoröhren können bereits bei 400 °C beobachtet werden. Abbildung 2 a zeigt die Morphologie einer Probe, die 4 h bei 400 °C kalziniert wurde. Der mittlere Außendurchmesser der erzeugten Nanoröhren liegt bei 7–13 nm. Der Gitterabstand von 3.43 Å verweist auf die (002)-Ebene von Graphit als Hülle. Das scharfe Gittermuster legt einen gewissen Grad an Kristallinität nahe, was erstaunlich ist, da der Festphasenprozess der Bildung graphitisierter Nanofilamente bislang erst bei einer Temperatur oberhalb 750 °C beobachtet wurde, je nach zugrundegelegter Literatur.<sup>[7]</sup>

Wird die Temperatur von 650 auf 750 °C erhöht, steigt auch die (abgeschätzte) Wachstumsgeschwindigkeit von 12 auf 305 nm min<sup>-1</sup>. Die Auftragung der Geschwindigkeit gegen die inverse absolute Temperatur nach Arrhenius liefert für diesen Prozess eine Aktivierungsenergie von 254.6 kJ mol<sup>-1</sup> (Abbildung 2 c), was etwa 30–80 kJ mol<sup>-1</sup> höher ist als für die CVD-Route.<sup>[12]</sup> Weitere Details können in Filmsequenzen (siehe Hintergrundinformationen, Movies S1) gefunden werden, welche das CNT-Wachstum bei 700 °C illustrieren. Deutlich kann man die Bewegungen der Fe-basierten Nanopartikel bei Keimbildung, Agglomeration, Redispersion und Fluktuation erkennen.

Eine umfassende In-situ-Charakterisierung mittels XRD, DRIFT und Raman-Spektroskopie ermöglicht das Verständnis des kristallinen Zustandes der Nanopartikel sowie deren Bindungszustand mit den polymeren Kohlenstoffatomen, von denen wir annehmen, dass sie die Schlüsselfaktoren unserer Synthesestrategie darstellen. Wie in Abbildung 3 a gezeigt, durchläuft die Umwandlung der Fe-basierten Komponenten von Umgebungstemperatur bis 800 °C drei Stufen. Ferricyanidionen, welche die Vorstufe darstellen, werden zwischen 200 und 300 °C in geringem Maße in FeO umgesetzt (Stufe 1), was vermutlich durch die Fülle von sauerstoffhaltigen Gruppen wie etwa Hydroxygruppen im Polymerharz ermöglicht wird. Die thermische Behandlung wurde gravimetrisch verfolgt. Der in Abbildung 3 b gezeigte Masseverlust von 21 % bei 300 °C kann überwiegend der Desorption von H<sub>2</sub>O unterhalb von 200 °C zugeordnet werden. Die Peaks der freigesetzten Komponenten CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bei 240 und 265 °C legen nahe, dass die Bildung von FeO von der Oxidation des polymerähnlichen Kohlenstoffs begleitet wird.

Im weiteren Anstieg der Temperatur geht FeO in Fe<sub>3</sub>C und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> über (Stufe 2), wobei die Probe weitere 11 % an Gewicht in Form von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verliert, mit einem Peakmaximum bei 434–440 °C (Abbildung 3 c). Der ausgeprägte Beugungspeak der Fe<sub>3</sub>C-Phase, welcher der Katalyse des CNT-Wachstums im CVD-Prozess zugeschrieben wird,<sup>[2,3]</sup> erklärt die Bildung von CNTs bereits bei Temperaturen ab 400 °C. Bei 500 °C verschwinden die Beugungsmuster der Metalloxide vollständig zugunsten von Fe und Fe<sub>3</sub>C. Die dritte Stufe im Bereich von 500–800 °C beinhaltet vorwiegend die Umwandlung von Fe<sub>3</sub>C (Bainit in Cohenit) sowie von Fe (Ferrit in Austenit). Bei 800 °C liegen nur Cohenit, Austenit und Graphit als kristalline Spezies vor.



**Abbildung 4.** Spektroskopische In-situ-Analyse des CNT-Wachstums ausgehend vom Ferricyanid-substituierten Harzpulver, welches in den In-situ-Zellen erhitzt wurde. a) DRIFT-Spektren von 30 bis 600 °C. b) Raman-Spektren von 30 bis 400 °C.

Die Änderungen der chemischen Bindungen während der Heizprozedur wurden mittels Fourier-transformierter Infrarotspektroskopie identifiziert (Abbildung 4 a). Die frische Probe zeigt die Banden des Styrol-Divinylbenzol-Colpolymers und des Ferricyanids. Die breite Bande von 3300 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$  wird durch Hydroxy-Streckschwingungen hervorgerufen, während diejenigen bei 3020 und 2923  $\text{cm}^{-1}$  asymmetrische aromatische Schwingungen und aliphatische C-H-Bindungen in der Polymermatrix anzeigen.<sup>[13]</sup> Bis 260 °C wird eine schrittweise Abschwächung und schließlich ein vollständiges Verschwinden der folgenden drei wichtigen Komponenten beobachtet: Cyanoferrat als Fe-Vorstufe (2101 und 2030  $\text{cm}^{-1}$ ), substituierte Phenylringe in der Polymermatrix (1611, 1511, 1487 und 1458  $\text{cm}^{-1}$ ) und aromatische C-H-Bindungen in der Polymermatrix (1019, 975, 890 und 827  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[14,15]</sup> Basierend auf dem Erscheinen von FeO-Kristallen bei 300 °C (Abbildung 3 a) schließen wir daraus, dass in Stufe 1 die Keimbildung von FeO stattfindet und zeitgleich das vernetzte Polymer aufbricht. Letzteres beinhaltet den Bruch von C-C- und C-H-Bindungen in aromatischen und aliphatischen Einheiten unter Freisetzung von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

In-situ-Raman-Analysen bestätigen das Verschwinden aromatischer und aliphatischer C-H-Streckschwingungsbanden ( $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ) sowie der Gerüst-Streckschwingung im Phenylring ( $1583\text{--}1613\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[16]</sup> bei etwa  $270^\circ\text{C}$  (Abbildung 4b). Der Prozess der Carbonisierung setzt eindeutig bei  $380^\circ\text{C}$  ein, dokumentiert durch das Erscheinen der D- und der G-Banden bei  $1340$  und  $1583\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $400^\circ\text{C}$  verschiebt sich die D-Bande zu  $1331\text{ cm}^{-1}$ , was mit der steigenden Größe der graphitischen Domänen sowie mit der Abnahme amorphen Kohlenstoffs erklärt werden kann.<sup>[17]</sup> Das Phänomen kann mit dem katalytischen Wachstum der CNT-Strukturen in diesem Temperaturbereich erklärt werden (Abbildung 2b).

Die in unserem Fall identifizierten Eisenverbindungen sind Cyanoferrationen, Eisenoxid, Eisencarbid und metallisches Eisen. Die Temperatur regelt die Bewegung der Ferrocyanidionen, was deren Bindung an die Polymermatrix zerstört. Bei  $260^\circ\text{C}$  verschwinden ionische Eisenverbindungen, während die Keimbildung von Eisenoxiden deutlich zunimmt. Cyanoferrationen oxidieren vermutlich den sie umgebenden polymeren Kohlenstoff zu CO und  $\text{CO}_2$ , was mit der Reduktion von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und der Bildung von Eisenoxid-Nanokristallen einhergeht. Später bei  $400^\circ\text{C}$  wird die Fe-C-Wechselwirkung stärker und bewirkt die Disproportionalierung von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Fe}_3\text{C}$ , wobei durch die Freisetzung beträchtlicher Mengen an CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ein Gewichtsverlust von 25 % eintritt. Die weitere Erhöhung der Temperatur führt zu fluktuiierenden Carbidpartikeln und dem kontrollierten Wachstum großer Mengen von CNTs. Schließlich führt die ausgeprägte Diffusion der Carbid-Nanopartikel bei  $800^\circ\text{C}$  zur umfassenden Transformierung der Polymerkugel in ein poröses CNT-Netzwerk.

Die chemische Zusammensetzung an der CNT-Oberfläche und die Funktionalisierung der gereinigten CNT-Monolithe wurden durch synchrotronangeregte Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) untersucht. In der gereinigten Probe konnten nur Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden (Abbildung 5a). Eisen wurde zum großen Teil bei der Reinigung in siedender  $\text{HNO}_3$  entfernt, und die Atomadsorption weist lediglich einen Rückstand von etwa 0.2 Gew.-% aus. Diese Eisenatome sind vermutlich von graphitischem Kohlenstoff eingeschlossen, da sie im XPS nicht nachgewiesen werden können. Der Sauerstoffgehalt ist mit 23.2 % erstaunlich hoch, wobei 10.1 % auf carbonylischen Sauerstoff mit einem Peak bei  $531.6\text{ eV}$  fallen. Der hohe Gehalt an aktivem Sauerstoff und die offen makroporöse Struktur der CNT-Monolithe lassen eine hohe katalytische Aktivität erwarten.

Es ist bekannt, dass Defektstellen wie Kanten und Strukturdefekte in CNTs von Sauerstoffgruppen gesättigt werden. Im Vergleich zu Metallkatalysatoren bietet die Kontrolle über Oberfläche und Struktur der CNTs die Möglichkeit, eine sehr hohe katalytische Leistung abzurufen. Überdies wird eine hohe Aktivität ohne das Problem der Verkokung des umweltfreundlichen Katalysators gewährleistet.<sup>[18–22]</sup> Dennoch wird die Reaktion üblicherweise in einem Festbettreaktor untersucht, worin die Verwendung eines Pulverkatalysators zu Hotspots und einem gewissen Druckverlust führt. Der Einsatz eines voluminösen monolithischen Katalysators, der einen solchen Druckverlust nicht

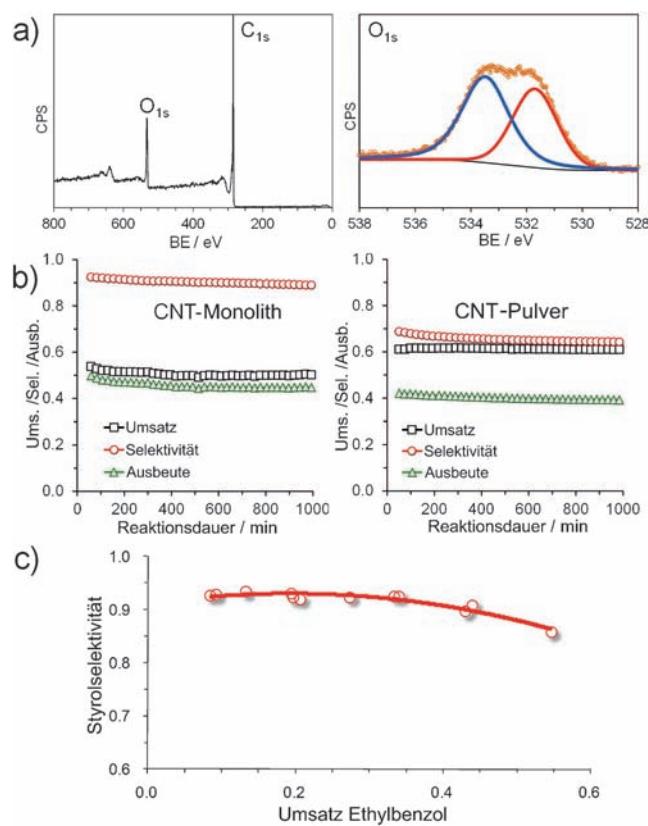


Abbildung 5. Charakterisierung und katalytische Auswertung der gereinigten CNT-Kugeln. a) Überblick und O1s-XP-Spektrum der CNT-Monolithe. b) Stabilität von Ethylbenzolumsatz, Styrolselektivität und -ausbeute. c) Umsatz-Selektivitäts-Kurve. Reaktionsbedingungen: 100 mg Probe,  $400^\circ\text{C}$ , 2.9 % Ethylbenzol, 7.2 %  $\text{O}_2$  in He, Gesamtflussrate  $10\text{ mL min}^{-1}$ .

verursacht, wie etwa ein sphärischer Monolith, ist wünschenswert. Die katalytische Leistung der sphärischen CNT-Monolithe wurde in der oxidativen Dehydrierung (ODH) von Ethylbenzol getestet. Abbildung 5b zeigt die herausragende Leistung des CNT-Monolithen bei  $400^\circ\text{C}$ . Dessen Aktivität bezüglich der Styrolausbeute ist ähnlich der von kommerziellem CNT-Pulver. Der CNT-Monolith zeigt jedoch eine überlegene Selektivität zu Styrol von etwa 90 %, wohingegen das CNT-Pulver nur auf 68 % kommt. Abbildung 5c verdeutlicht die Umsatz-Selektivitäts-Beziehung, welche üblicherweise zur Bewertung einer Katalysators herangezogen wird. Es ist bekannt, dass die Selektivität zum ungesättigten Zielprodukt eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit zum Alkanumsatz zeigt. Auch bei einem Umsatz von 55 % bleibt beim CNT-Monolithen die Selektivität noch bei 87 %. Dies kann direkt mit den Vorteilen der monolithischen Struktur in Verbindung gebracht werden, welche die unverzügliche Diffusion des Reaktionsprodukts Styrol weg vom Reaktionszentrum begünstigt.<sup>[23]</sup> Überdies ist der ODH-Prozess als Alternative zur nicht-oxidativen direkten Dehydrierung (DH) aufgrund geringer Selektivitäten und Sicherheitsaspekten bei der Handhabung brennbarer Reaktanden limitiert. Der CNT-Monolith ist viel selektiver als bisher beschriebene CNT-Katalysatoren und erreicht Selektivitäten

nahe denen in der DH-Reaktion (93–97%). Sowohl die sphärische Geometrie als auch die röhrenförmige Nanostruktur bleiben bei  $\text{HNO}_3$ -Behandlung und nach katalytischem Einsatz erhalten. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass der vorgestellte CNT-Monolith-basierte ODH-Prozess weit aus energiesparender ist als der industriell eingesetzte DH-Prozess, welcher bei 630°C unter Kreislaufführung eines Überschusses von Dampf als Schutzgas geführt wird.

Wir konnten zeigen, dass die Graphitisierung eines ionenausgetauschten Harzes in einem Festphasenprozess direkt zu strukturierten CNTs führt, und wir haben die detaillierten Veränderungen an beteiligten Eisen- und Kohlenstoffspezies bei erhöhten Temperaturen dargelegt. Der Wachstumsprozess der Kohlenstoffröhren durchläuft mehrere Stufen, unter anderem die Keimbildung der Eisenoxide, ihre Reaktion mit dem Polymernetzwerk, die Bildung von Eisencarbid, das katalytische Wachstum der Kohlenstoffröhren und schließlich die Bildung einer monolithischen Struktur. Die Ereignisse dieses Festphasenprozesses unterscheiden sich stark vom derzeitigen Kenntnisstand bezüglich der chemischen Gasphasenabscheidungsprozesse und können zur Vervollständigung des Verständnisses der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung als Schlüsselfaktor zur Bildung nanostrukturierter Kohlenstoffe beitragen.<sup>[24]</sup> Die Einfachheit der Methodik, die im Wesentlichen auf verfügbaren Chemikalien basiert, sollte die großskalige Produktion von CNTs und die damit verbundenen Anwendungen von CNTs in naher Zukunft vorantreiben.

## Experimentelles

0.5 g  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wurden in 25 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. 4 g Styrol-Divinylbenzol-Copolymerharzkugeln wurden in die transparente Lösung gegeben. Das ionenausgetauschte Harz wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, um schwach adsorbierte Ionen zu entfernen. Nach dem Trocknen über Nacht wurden die Kugeln zur Temperaturbehandlung in einen Rohrofen gegeben. In einem  $\text{N}_2$ -Strom (99.995 %) wurde die Temperatur auf 400–800°C erhöht und 4 h gehalten. Nach dem Herunterkühlen wurden die kalzinierten Kugeln aus dem Ofen genommen. Eisenrückstände können effizient in siedender konzentrierter  $\text{HNO}_3$  (160 mL, 65 %) unter Rückfluss bei 120°C entfernt werden. Die Mischung wurde filtriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über Nacht bei 80°C in Luft getrocknet. Der erhaltene Feststoff sind die gereinigten CNT-Monolithe für die weiteren Tests.

Strukturelle Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Porengröße usw.) wurden über  $\text{N}_2$ -Physisorption bei –96°C mit einem Micrometrics ASAP 2020 ermittelt. In-situ-TEM wurde in einem Elektronenmikroskop Philips CM200 FEG, welches mit einem Gatan-Triple-Imagingfilter und einem bis zu 1000°C stabilen Probenhalter ausgestattet ist, bei 200 kV gemessen. Die Probe wurde auf einem Cu-Gitter dispergiert und stufenweise über das Heizfilament auf eine hohe Temperatur gebracht. Abbildungen wurden unter dem Einsatz eines gering dosierten Elektronenstrahls erzeugt, um Stahlungsschäden an der Probe und zusätzliche Erwärmung durch den Elektronenstrahl zu vermeiden. Ein Bild pro 3 Sekunden wurden im Serienbildmodus aufgezeichnet und aus diesen Bildern wurde das Video erstellt. SEM wurde mit einem Elektronenmikroskop Hitachi S4800, welches mit einem EDAX-Detektor ausgestattet war, bei 3–15 kV durchgeführt. Die XPS-Experimente wurden an der ISIS-Beamline am BESSY-II-Synchrotronring an der Messstelle des FHI-MPG durchgeführt.

In-situ-Pulver-XRD wurde an einem STOE-Diffraktometer ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), das mit einem zusätzlichen Mono-

chromator und einem Szintillationszähler ausgestattet ist, in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen. Die Probe wurde in einem He-Strom (Massenflussregler) auf die Solltemperatur erwärmt. In-situ-Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion (DRIFT) wurde in einem Infrarotspektrometer Thermo Nicolet iS10 mit einer Zelle Spectra-Tech Collector II gemessen, welche an ein Massenspektrometer AVI Omnistar 200 angeschlossen war. In-situ-Raman-Messungen wurden in einem Raman-Mikroskop Thermo Scientific DXR mit einem 532-nm-Laser (50 s Expositionszeit und 50  $\mu\text{m}$  Blendenöffnung) durchgeführt. Alle Raman-Spektren wurden in einem  $\text{N}_2$ -Strom (50  $\text{mL min}^{-1}$ ) aufgenommen, wobei die Probe von Raumtemperatur auf 400°C geheizt wurde.

Die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol wurde bei 400°C in einem Quarz-Rohrreaktor mit 100 mg gereinigten CNT-Monolithen untersucht. Zum Vergleich wurde eine kommerzielle CNT-Probe (Baytubes, Bayer Material Science) ebenfalls mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  behandelt und unter den gleichen Bedingungen in der ODH untersucht. 10  $\text{mL min}^{-1}$  des Reaktantenstroms (1 atm,  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  2.9 %,  $\text{O}_2$  7.2 %) wurden über einen Sättiger mit He als Trägergas in den Reaktor dosiert. Die Reaktionsprodukte wurden mit einem Gaschromatographen Varian CP-3800 analysiert, welches mit einem Flammenionisationsdetektor für die Kohlenwasserstoffe und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor für die anorganischen Komponenten ausgestattet war.

Eingegangen am 4. Februar 2012,  
veränderte Fassung am 29. März 2012  
Online veröffentlicht am 13. Juni 2012

**Stichwörter:** Festkörpersynthese · Heterogene Katalyse · Kohlenstoff-Nanoröhren · Monolithen · Oxidative Dehydrierung

- [1] a) Ç. Öncel, Y. Yürüm, *Fullerenes Carbon Nanostruct.* **2006**, *14*, 17–37; b) J.-P. Tessonniere, D. S. Su, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 824–847; c) Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-Z. Qian, F. Wei, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 864–889.
- [2] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2082–2086.
- [3] R. Sharma, E. Moore, P. Rez, M. M. J. Treacy, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 689–694.
- [4] M. Endo, K. Takeuchi, Y. A. Kim, K. C. Park, T. Ichiki, T. Hayashi, T. Fukuyo, S. Iinou, D. S. Su, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 820–822.
- [5] D. S. Su, X. Chen, G. Weinberg, A. Klein-Hofmann, O. Timpe, S. B. A. Hamid, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5624–5628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5488–5492.
- [6] S. S. Tzeng, K. H. Hung, T. H. Ko, *Carbon* **2006**, *44*, 859–865.
- [7] O. P. Krivoruchko, N. I. Maksimova, V. I. Zaikovskii, A. N. Salanov, *Carbon* **2000**, *38*, 1075–1082.
- [8] P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2799–2802.
- [9] D. B. Buchholz, S. P. Doherty, R. P. H. Chang, *Carbon* **2003**, *41*, 1625–1634.
- [10] A. A. Setlur, S. P. Doherty, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3008–3010.
- [11] R. Sergienko, E. Shibata, S. Kim, T. Kinota, T. Nakamura, *Carbon* **2009**, *47*, 1056–1065.
- [12] M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *J. Catal.* **2004**, *224*, 197–205.
- [13] M. Wawrzkiewicz, Z. Hubicki, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 502–509.
- [14] C. M. Pharr, P. R. Griffiths, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4673–4679.
- [15] G. Wronski, S. Pasieczna-Patkowska, Z. Hubicki, *Eur. Phys. J. Special Topics* **2008**, *154*, 377–380.
- [16] E. Partouche, S. Margel, *Carbon* **2008**, *46*, 796–805.

[17] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 440–447.

[18] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. H. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, *322*, 73–77.

[19] J. Zhang, X. Wang, Q. Su, L. J. Zhi, A. Thomas, X. L. Feng, D. S. Su, R. Schlögl, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11296–11297.

[20] J. Zhang, D. S. Su, A. H. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7460–7464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7319–7323.

[21] J. Zhang, D. S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. G. Yang, A. Gajović, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8822–8826; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8640–8644.

[22] D. S. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. C. Wang, J. Parakowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 169–180.

[23] J. G. Speight, H. Heinemann, *Structured Catalysts and Reactors*, 2nd ed., Taylor & Francis, New York, **2006**.

[24] M. Endo, S. Iijima, M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*, Elsevier, Amsterdam, **1996**.