



Kohlenstoffnanoröhren: ein Beispiel für eine Multiskalen-Entwicklung – mechanistische Betrachtung vom Subnanometer- bis zum Metermaßstab

Leslaw Mleczko* und Giulio Lolli

Katalyse · Kohlenstoff · Multiskalen · Nanoröhren · Reaktionstechnik

Der Firma Bayer zum 150. Jubiläum gewidmet

Der vorliegende Kurzaufsat soll das derzeitige Wissen über die katalytische Synthese mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) zusammenfassen. Es wird der aktuelle Kenntnisstand zum Reaktionsmechanismus dargestellt, wobei insbesondere die Entwicklung von Katalysatoren für den CCVD-Prozess analysiert wird. Weiterhin werden die Kinetik und Reaktionstechnik der CNT-Synthese diskutiert, und schließlich werden auch die Auswirkungen der Reaktion und des Reaktorbetriebs auf die Produkteigenschaften erörtert. Alle diese Fragen werden aus der Perspektive der industriellen Synthese und der Implikationen für den Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren analysiert. Der technische Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren ist ein perfektes Beispiel für eine Multiskalen-Entwicklung und deckt Aufgaben vom Nanometer- bis zum Metermaßstab ab. Im Folgenden sollen Probleme, Methoden und Lösungen herausgestellt werden, die für unterschiedliche Maßstäbe charakteristisch sind. Als Referenz dient dabei der Co/Mn-Katalysator, der in einer der ersten kommerziellen Techniken zur Produktion mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt wird.

1. Einleitung

Der Begriff „Kohlenstoffnanoröhre“ (CNT, Carbon Nanotube) wird für eindimensionale tubuläre Strukturen aus Graphit mit einem Durchmesser zwischen 0.4 und 350 nm verwendet.^[1] Für Materialien mit größerem Durchmesser und nicht-hohler Struktur wird im Allgemeinen die Bezeichnung „Kohlenstoffnanofaser“ (CNF; Carbon Nanofiber) bevorzugt. Diese Terminologie ist jedoch nicht allgemein anerkannt, und insbesondere in älteren Veröffentlichungen werden die Abkürzungen CNT und CNF und Begriffe wie „Fibrillen“ verwendet. Je nach der Zahl der Graphitschichten

können CNTs auch in einwandige Nanoröhren (SWNT; Single-Wall Nanotube) und mehrwandige Nanoröhren (MWNT; Multi-Wall Nanotube) unterteilt werden. SWNTs weisen im Allgemeinen einen kleineren Durchmesser zwischen 0.4 und 2 nm auf. MWNTs sind tendenziell größer, und ihr Durchmesser liegt in der Regel zwischen 5 und 50 nm.

Dieses Material ist seit vielen Jahren auch unter den Bezeichnungen Kohlenstoff-Whisker oder filamentöser Kohlenstoff bekannt. Die Ablagerung von Kohlenstoff-Whiskern wurde als Hauptgrund für die Desaktivierung bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen über Metallkatalysatoren erkannt (z.B. Nickel bei der Dampfreformierung).^[2,3] Seit zwei Jahrzehnten sind die spezielle Synthese und Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren Gegenstand umfassender Forschungen.

Diese wissenschaftliche Euphorie, die im Nobelpreis 1996 gipfelte, begann 1991, als Iijima die Bildung von Nanoröhren während der Synthese von Fullererenen mittels Lichtbogenentladung dokumentierte.^[4] Seitdem stellen CNTs – und in neueren Jahren ihr zweidimensionaler Verwandter Graphen – einen der dynamischsten Bereiche der Nanotechnik dar. Literaturrecherchen ergeben, dass bis 2012 fast 10000 Publikationen zur Entwicklung und Anwendung von CNTs erschienen sind.^[5] Es liegen in großer Zahl Patente sowie mehrere Monographien und Übersichtsartikel vor.^[6–19]

[*] Prof. Dr. L. Mleczko
Bayer Technology Services GmbH
TD-KE, Geb. E-41, 51368 Leverkusen (Deutschland)
E-Mail: leslaw.mleczko@bayer.com
Dr. G. Lolli
Bayer Technology Services GmbH
TD-UP-CC, Geb. E-41, 51368 Leverkusen (Deutschland)

Anfangs konzentrierte sich die Forschung dabei auf die Charakterisierung und Suche nach Anwendungsmöglichkeiten, wie es bei einem neuen Material gewöhnlich der Fall ist. Kohlenstoffnanoröhren eignen sich für Verbundwerkstoffe, Elektronik^[20] und Elektrochemie^[21] sowie medizinische Anwendungen.^[22] Auf dem Gebiet der Elektronik beispielsweise wurde die Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren für eine neue Generation von Dioden und Transistoren, Datenspeichermedien, Feldemissionsbildschirmen, Beleuchtung sowie Mikrowellenverstärkern vorgeschlagen. Auch eine neue Generation von Verbundwerkstoffen wurde untersucht, wobei CNTs zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und mechanischen Eigenschaften von Polymeren oder Keramikmaterialien eingesetzt wurden. CNTs wurden ferner als neue Funktionsmaterialien vorgeschlagen, z.B. als Katalysatoren, Membranen, Aktoren, Elektroden und Additive in Lithium-Ionen-Batterien. Auch verschiedene Anwendungen in chemischen, optischen und thermischen Sensoren sowie für Biosensoren wurden bereits untersucht. Große, jedoch unerfüllte Hoffnungen wurden durch Berichte über die außergewöhnlichen Fähigkeiten von CNTs zur Wasserstoffspeicherung geweckt. Und nicht zuletzt könnte auch der Bereich der Lebenswissenschaften von einer Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren als Wirkstofftransporter, Blocker für Ionenkanäle oder als Gerüste für neuronale Implantate profitieren.

Das breite Spektrum neuer Anwendungsmöglichkeiten ergibt sich dabei aus den außergewöhnlichen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren:^[23] So ist ihr E-Modul/ihre Steifigkeit bis zu fünfmal größer als bei Stahl (bis zu 1000 GPa), und ihre Zugfestigkeit kann 60-mal höher als bei Stahl sein (bis zu 250 GPa). Aufgrund dieser erstaunlichen mechanischen Eigenschaften wurde in der breiten wissenschaftlichen Öffentlichkeit bereits über Projekte wie den Weltraumlift gesprochen.^[24] Außer ihren interessanten mechanischen Eigenschaften weisen CNTs auch eine hervorragende Leitfähigkeit auf: Die elektrische Stromdichte kann 1000-mal höher als bei Kupfer sein (1010 A cm^{-2}), und die Wärmeleitfähigkeit ist fast doppelt so hoch wie bei Diamant ($6000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Außerdem sind CNTs in oxidierender Atmosphäre sehr hitzebeständig (bis 650°C) und haben eine spezifische Oberfläche von ca. $200\text{--}400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. So ist es nicht verwunderlich, dass bereits zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten vorgeschlagen wurden, um diese einzigartigen Eigenschaften zu nutzen.^[14]



Leslaw Mleczko promovierte an der Silesian Technical University (Polen) bei Prof. Tomczek. Dem schloss sich ein Postdoktorat an der Universität Hannover bei Prof. Schügerl an. 1986–1996 arbeitete er mit Prof. Baerns am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum an seiner Habilitation und erhielt schließlich seine „vernia legendi“ in chemischer Reaktionstechnik. 1996 wechselte er zur Central Research der Bayer AG. Seit dem Aufbau der Bayer Technology Services GmbH 2002 leitet er das Kompetenzzentrum „Reaction Engineering and Catalysis“. Seit 2012 ist er Key Expert for Chemical and Polymer Processes.

Eine der wichtigsten Anwendungen besteht im Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren als Additiv zur Verbesserung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren und in den Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien. Der Vorteil von Kohlenstoffnanoröhren als Additiv zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit – ein wirkliches Problem bei vielen Polymeranwendungen – ist in Abbildung 1 dargestellt. Das hohe L/D-Verhältnis (d.h. das Verhältnis von Länge zum Durchmesser) von 100–1000 ermöglicht auch bei sehr niedriger Konzentration des Additivs die Herstellung eines leitfähigen Netzwerks. Eine große Menge an Additiven ist nicht nur unwirtschaftlich, sondern verschlechtert auch andere Eigenschaften des Werkstoffs, z.B. die Elastizität oder Transparenz. Einer breiten Anwendung des neuartigen Materials stehen jedoch mehrere Hindernisse entgegen: Die wichtigsten davon sind das Preis/Leistungs-Verhältnis und die nachhaltige Versorgung mit großen Mengen qualitativ hochwertiger CNTs. Diese beiden Faktoren fallen bei der Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren in Polymerkompositen besonders ins Gewicht. In den letzten zehn Jahren haben diese Anforderungen dazu geführt, dass die Entwicklung der Techniken für die Kohlenstoffnanoröhren-Synthese im Pilot- oder kommerziellen Maßstab deutlich vorangetrieben wurde. Eine detaillierte Diskussion des Marktes und der Anwendungen ist hier nicht vorgesehen, da eine solche bereits in einigen Übersichten neueren Datums enthalten ist.^[6,8,9] Es werden jedoch einige ausgewählte Beispiele gegeben.

Ziel dieses Kurzaufsatzen ist die Zusammenfassung des derzeitigen Kenntnisstands zur katalytischen Synthese. Dabei haben wir uns entschlossen, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren in den Mittelpunkt zu stellen, da diese aus der Marktperspektive derzeit eine herausgehobene Rolle spielen. Lesern, die sich für SWNTs interessieren, sei der Übersichtsartikel von Lamouroux et al. empfohlen.^[15] Im vorliegenden Kurzaufsatzen werden verschiedene Techniken der CNT-Synthese vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf dem Prozess der katalytischen chemischen Gasphasenabscheidung (CCVD, Catalytic Chemical Vapour Deposition) liegen wird. Es werden der Kenntnisstand zum Reaktionsmechanismus dargestellt und die Entwicklung von Katalysatoren für den CCVD-Prozess analysiert. Alle diese Fragen werden aus der Perspektive der industriellen Synthese und der Implikationen für den Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren dargestellt.



Giulio Lolli erhielt seinen MSc von der Politecnico di Milano (Italien) und promovierte bei Prof. Resasco an der University of Oklahoma. Während der Dissertation forschte er über Nanoröhren für Southwest Nanotechnologies Inc., wo er bei der Entwicklung neuer Produktlinien half. Als Postdoktorand arbeitete er am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (Berlin) in der Abteilung von Prof. Schlogl. Derzeit ist er Programm-Manager bei Bayer Technology Services GmbH für das CAT Catalytic Center in Aachen, wo er Mitglied der Geschäftsführung ist. Seit 2009 hält er bei Bayer Positionen mit zunehmender Projektverantwortung.

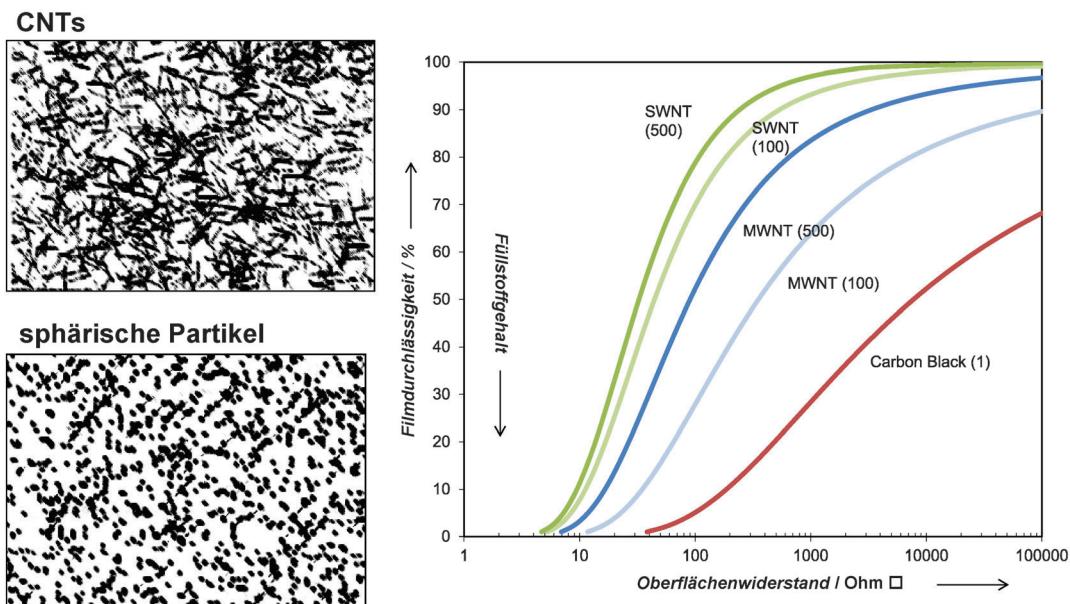


Abbildung 1. Darstellung der Perkolationsschwelle für CNTs und sphärische Partikel. Aufgrund des unterschiedlichen Seitenverhältnisses variiert der Füllstoffgehalt, der für die Perkolation erforderlich ist. Auf der rechten Seite befindet sich ein Perkolationsmodell für Dünnfilmkomposite; die Zahl in Klammern steht für das Seitenverhältnis. $\Omega \square = \Omega \text{ pro Quadrat}$.

Die Multiskalen-Entwicklung ist zu einem modernen Konzept in der wissenschaftlichen Literatur geworden. Es sind jedoch nicht viele Beispiele für die Anwendung dieses Konzepts verfügbar. Zhang et al.^[5] zeigten auf, dass die CNT-Entwicklung ein gutes Beispiel dafür ist. Die katalytische Synthese von Kohlenstoffnanoröhren und die Kontrolle ihrer chemischen, strukturellen und morphologischen Eigenschaften finden auf dem Nanomaßstab statt. Dementsprechend werden auch die aktiven Zentren der Katalysatoren auf dem Nanomaßstab bestimmt. Die Gestaltung der Katalysatoren erweitert den Maßstab dann um die nächste Ebene. Die Kontrolle der morphologischen Eigenschaften von CNT-Agglomeraten erfolgt im Mikro- und Millimeterbereich. Im Bereich von Millimetern und Zentimetern finden Prozesse des Massentransports statt, die die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in den Ein- und Mehrphasen-Reaktoren beeinflussen, die für die CNT-Synthese eingesetzt werden. Der größte Maßstab von Metern ist mit der Konstruktion von Reaktoren für die CNT-Produktion verbunden. Im vorliegenden Kurzaufsatzen werden die Probleme diskutiert, die mit den technischen Entwicklungen bei den verschiedenen Maßstäben verbunden sind.

2. CNT-Synthese

2.1. Syntheseverfahren

Für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren können mehrere Verfahren eingesetzt werden.^[11,23] Ursprünglich wurden CNTs durch Lichtbogenentladung und Laserablation synthetisiert. Bei der Technik der Lichtbogenentladung wirken zwei Graphitstäbe als Elektroden in Inertgasatmosphäre unter verminderterem Druck. Durch Anlegen von Spannung

zwischen den Elektroden wird ein Plasmabogen hergestellt. Die positiv geladenen, verdampften Kohlenstoffatome bewegen sich durch den Bogen von der Anode zur Kathode. Während dieses Prozesses wird die Anode verbraucht, wohingegen sich auf der Kathode, deren Kohlenstoff hauptsächlich aus Ruß besteht, auch Kohlenstoffnanoröhren abscheiden. Diese Technologie ist eine Herausforderung für die Aufskalierung. Die Regel der Kostensenkung durch Hochskalierung gilt hier nahezu nicht. Auch die Automatisierung des Elektrodenaustauschs ist sehr komplex. Nachteilig unter betrieblichen Gesichtspunkten sind hohe Energiekosten und eine geringe Selektivität (im Allgemeinen unter 80%) in Bezug auf graphitischen Kohlenstoff.

Gleiches gilt auch für die Laserablation. Bei diesem Verfahren wird ein Target aus Graphit in einer Quarzröhre platziert, die mit einem Inertgasstrom bei verminderterem Druck und hohen Temperaturen (ca. 1500 K) betrieben wird. Kohlenstoffatome aus dem Target werden durch Impulse eines hochenergetischen Laserstrahls verdampft. Kohlenstoffnanoröhren werden in der Gasphase gebildet und mit dem Inertgasstrom aus der Reaktionskammer zu einem gekühlten Sammler befördert. Durch Laserablation werden kürzere Kohlenstoffnanoröhren als bei der Lichtbogenentladung produziert. Es besteht jedoch eine höhere Selektivität in Bezug auf einwandige Nanoröhren. Darüber hinaus werden in signifikanter Menge Fullerene gebildet.

Lichtbogenentladung und Laserablation würden keine Produktion großer Mengen an Kohlenstoffnanoröhren zu wettbewerbsfähigen Kosten ermöglichen. Es sei darauf hingewiesen, dass Kohlenstoffnanoröhren bisher für zahlreiche der erwähnten Anwendungen ein Ersatzprodukt sind: Beispielsweise stehen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit eingesetzte CNTs in Konkurrenz zu leitfähigem Ruß, der bereits breite Verwendung findet. Die aussichtsreichste

Option für einen Prozess zu wettbewerbsfähigen Kosten ist ein katalytischer Prozess. Dabei gibt es zwei Hauptalternativen, die Technik des „floating catalyst“ und die katalytische chemische Gasabscheidung.

Bei der „floating catalyst“-Technik wird eine metallorganische Lösung in einen heißen Röhrenreaktor eingesprührt. Kohlenwasserstoffe verdampfen und werden über dem Metall katalytisch pyrolysiert. Bei diesem Prozess entstehen in der Regel große Nanoröhren mit einem Durchmesser von 100 nm oder darüber, die von amorphem Kohlenstoff bedeckt sind. Trotz der geringen Raum-Zeit-Ausbeute wird diese Technik industriell angewendet, und die entsprechenden Produkte werden kommerziell genutzt.^[12]

Bei der CCVD-Technik wird das größte Potenzial gesehen, die Entwicklungsziele zu erreichen, d.h. zu wettbewerbsfähigen Kosten ein „qualitativ hochwertiges Produkt“ zu erhalten (zur Definition und Messung von Qualitätsparametern siehe Abschnitt 6.2). Diese Technik basiert auf der katalytischen Zersetzung eines kohlenstoffhaltigen Gases über einem Übergangsmetallkatalysator. Dieser Prozess kann im klassischen Festbettreaktor, im Drehrohrofen oder in einem Wirbelschichtreaktor erfolgen. Die letzten beiden Reaktortypen sind in der chemischen Industrie für die kontinuierliche Feststoffverarbeitung bekannt. Für diese Reaktortechniken gilt die so genannte „Economy-of-Scale“, d.h., dass die Einheitskosten mit steigender Reaktorkapazität abnehmen. Andere Techniken wie plasmagestützte CVD oder Flammenpyrolyse,^[14] die vorrangig für die Synthese ausgerichteter Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt werden, sind von geringerer Bedeutung als der CCVD-Prozess. Mithilfe von CCVD können sowohl SWNTs als auch MWNTs industriell synthetisiert werden.^[25–30]

Außer von der verwendeten skalierbaren Reaktortechnik hängt der wirtschaftliche Vorteil des CCVD-Prozesses auch in starkem Maße von den eingesetzten Katalysatoren ab. Es werden in diesem Fall Heterogkatalysatoren eingesetzt, entweder trägerfixierte oder Vollkatalysatoren. Die Funktionen der Katalysatoren können in chemische und morphologische unterteilt werden. Chemisch wünschenswert sind hohe katalytische Aktivität und Selektivität. Eine hohe spezifische Aktivität des Katalysators ist erforderlich, um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen und damit die Investitionskosten für den Reaktor zu verringern. Hohe Selektivität dagegen bedeutet, dass hauptsächlich graphitischer Kohlenstoff gebildet und die Bildung amorphen Kohlenstoffs unterbunden wird. Der wichtigste Parameter zur Katalysatorbewertung ist seine Produktivität, d.h. seine Kohlenstoffausbeute: Diese wird definiert als Menge der Kohlenstoffnanoröhren im Verhältnis zur Menge des Katalysators, der bei der Synthese zum Einsatz kommt. Da der Katalysator während der Reaktion verbraucht wird, bedeutet eine hohe Kohlenstoffausbeute eine starke Nutzung des Katalysators, d.h. niedrige spezifische Kosten für ihn. Eine hohe Kohlenstoffausbeute ist auch für die Produktqualität sehr wichtig, da der Rest des Katalysators und andere Verunreinigungen des Kohlenstoffs im Allgemeinen im Produkt bleiben. Katalysatorreste können in bestimmten Anwendungen erhebliche Folgen haben und z.B. bei Polymerkompositen zu Depolymerisation führen.

Der Katalysator beeinflusst auch die Morphologie des Produktes. Ganz allgemein beeinflusst er Durchmesser, Form und Anzahl der Defekte in den Kohlenstoffnanoröhren sowie die Morphologie des CNT-Agglomerats.^[31] Durchmesser und Länge von CNTs bestimmen das L/D-Verhältnis, einen entscheidenden Parameter für viele CNT-Anwendungen. Dabei ist ein hohes Verhältnis wichtig für eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit CNT-haltiger Verbundwerkstoffe. Auf deren mikroskopische und makroskopische Morphologie wirkt sich das Design des jeweiligen Katalysators aus. In Abbildung 2 sind Beispiele unterschiedlicher Morphologien

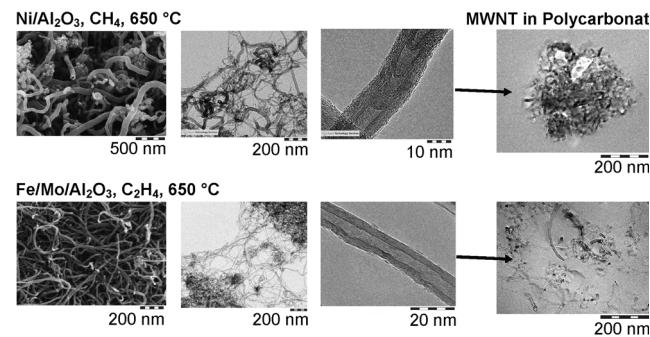


Abbildung 2. Auswirkung der unterschiedlichen mikroskopischen und makroskopischen Morphologien von Kohlenstoffnanoröhren auf die CNT-Verarbeitung in Polycarbonaten mithilfe von Schneckenextrusion. Verflochtene und defekte CNTs (obere Reihe) ergeben Agglomerate zerbrochener Nanoröhren, während gerade und weniger verflochtene CNTs (untere Reihe) lange und freie Nanoröhren ergeben.

von Kohlenstoffnanoröhren dargestellt; es werden mit einem Ni-Katalysator hergestellte CNTs (die eine innere Fragmentierung wie Bambus aufweisen) mit CNTs verglichen, die mit einem Fe-Katalysator hergestellt wurden und eine regelmäßige Röhrenstruktur aufweisen. In einem CCVD-Prozess synthetisierte Kohlenstoffnanoröhren bilden normalerweise stabile Agglomerate, die für die meisten Anwendungen disaggregiert werden müssen. Die Stabilität der CNT-Agglomerate ist somit ein wichtiges Qualitätsmerkmal: Um beispielsweise verflochtene Kohlenstoffnanoröhren zu trennen, müssen starke Scherkräfte angewendet werden, was zu gebrochenen und damit zu verkürzten CNTs führen kann.

2.2. Mikroskopische Aspekte des CNT-Wachstums (mechanistische Sicht)

Das erste allgemein akzeptierte Modell der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren auf molekularer Ebene wurde von De Jong und Geus aufgestellt.^[13] Validierungen neueren Datums stützen sich auf In-situ-Beobachtungen.^[32] Gasförmige Kohlenwasserstoffe, die die Kohlenstoffquelle darstellen, adsorbieren dissoziativ auf der Oberfläche von Übergangsmetallpartikeln. Wasserstoff desorbiert, während sich Kohlenstoff auflöst und mit Metall zu Carbid reagiert (wahrscheinlich substöchiometrisch). Das Carbid ist metastabil und fällt als graphitischer Kohlenstoff aus: Die wachsende CNT stellt eine thermodynamische Senke für das System dar.^[33]

Anschließend wird das Metallpartikel aufgrund des Druckaufbaus durch die Bildung von Graphitschichten herausgedrückt. Sobald dies geschehen ist, wird die frische Metalloberfläche wieder den Kohlenwasserstoffen in der Gasphase ausgesetzt, und das Wachstum wird fortgesetzt. Der entsprechende Mechanismus ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

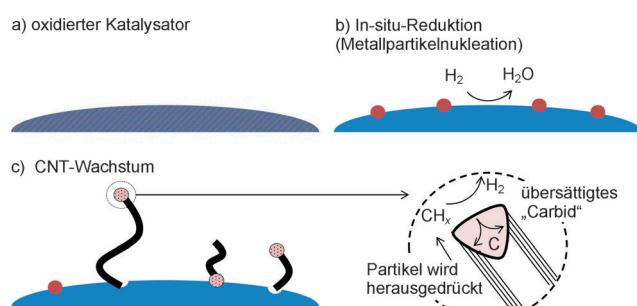


Abbildung 3. Schematischer Mechanismus des CNT-Wachstums.
a) Homogenes Mischoxid: die aktiven Metalle (Co, Ni oder Fe) sind als Oxide fein auf/in dem Träger dispergiert (d. h. Al_2O_3 , MgO). b) Unter reduzierender Atmosphäre wird das aktive Metall reduziert und nukleiert auf die Oberfläche des Trägers, wobei kleine aktive Domänen erzeugt werden, von denen ausgehend CNTs wachsen können. c) Die Kohlenstoffquelle wird zersetzt, und der Kohlenstoff löst sich im Metall (und bildet dabei eine übersättigte Carbidphase). Der überschüssige Kohlenstoff wird in der Form von CNTs ausgefällt. Wachstum kann an beiden Enden der CNT stattfinden, je nach der Wechselwirkung des Metallpartikels mit dem Träger.

Für die aktiven Metallpartikel werden gewöhnlich drei Grundmodelle verwendet. Beim „Vapor-Solid“-Modell (VS-Modell) wird davon ausgegangen, dass sich das aktive Partikel in einem festen Zustand befindet. Das alternative „Vapor-Liquid-Solid“-Modell (VLS-Modell) geht davon aus, dass das Partikel einen flüssigkeitsähnlichen Charakter hat.^[34,35] Das zweite Modell wird durch die Tatsache gestützt, dass sich die Metalle bereits bei etwa der Hälfte ihrer Schmelztemperatur befinden und aufgrund der Nanometergröße des Partikels eine höhere Atommobilität zu erwarten ist.^[36–38] Auch wenn dieser Mechanismus generell akzeptiert wurde, sind Transport und Abscheidung von Kohlenstoff in den Metallpartikeln noch nicht allgemein geklärt. Laut Baker et al.^[39] ist ein Temperaturgradient die treibende Kraft bei der Bildung des Graphits auf der Unterseite des Partikels. Da die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe exotherm verläuft, kann die zugängliche Oberseite eine höhere Temperatur als die Unterseite aufweisen, auf der sich wiederum weniger Kohlenstoff lösen kann. Diese Erklärung wurde in Zweifel gezogen, zumindest was die endotherme Zersetzung von Methan betrifft. Alsstrup^[40] schlug ein Modell auf Grundlage des Konzentrationsgradienten als treibender Kraft für den Transport von Metallcarbid vor. De Jong und Geus^[13] vermuteten, dass sich das Partikel in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand befindet. Die Bildung der Graphitschicht auf seiner Unterseite führt zu Druckaufbau, der wiederum Nickel nach oben befördert. Nach Madroñero^[41] kommen auch Coronene als Keime in

Betracht, sodass die Metallpartikel lediglich als Initiator für die Bildung von Superbenzenolen fungieren. Diese Theorie erklärt, warum Kohlenstoffnanoröhren ohne Metallpartikel in den Spitzen vorzufinden waren. Kürzlich wurde auch ein dreistufiger Mechanismus (Vapor-Solid-Solid; VSS) als Erklärungsansatz vorgeschlagen.^[19] Laut diesem Mechanismus dissoziiert die Kohlenstoffquelle auf der Metalloberfläche zu Kohlenstoffatomen, die auf dieser Oberfläche an die Stelle diffundieren, wo sich Kohlenstoff abscheidet und eine Nanoröhre bildet. In diesem Modell findet kein Kohlenstofftransport in der Masse der Metallpartikel statt.

Gemeinsam ist all diesen Modellen die Annahme, dass sich das Metallpartikel an der Spitze der Nanoröhre befindet. Das Wachstum an der Spitze ist der häufigste CCVD-Mechanismus. Außer dem Spitzenwachstum ist auch das so genannte Unterseitenwachstum möglich. In diesem Fall befindet sich das Metallpartikel unbeweglich auf dem anorganischen Träger, und ein Filament wächst aus dem Metallpartikel. Dieses so genannte Wurzelwachstum geht viel langsamer vor sich, da nur die Metalloberfläche zwischen der wachsenden Röhre und dem Träger zur Verfügung steht und die Gasadsorption dementsprechend viel geringer ist. Die Grenzfläche zwischen Metall und Träger scheint bei der Bestimmung der Art des Wachstums von entscheidender Bedeutung zu sein. Die Stärke der Wechselwirkung von Metall und Träger bestimmt, wie leicht ein Metallpartikel vom Träger getrennt werden kann und ob Wurzel- oder Spitzenwachstum vorliegt.

Es wurden bereits umfassende Charakterisierungsstudien durchgeführt, um das eine oder andere der obigen Modelle zu bestätigen. Das beste qualitative Verständnis vom CNT-Wachstum vermittelt jedoch das Video, das diesen Vorgang in Echtzeit zeigt.^[32,42] Die CNT-Synthese wurde mithilfe zeitaufgelöster, hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie *in situ* beobachtet. Auch die Bildung von Kohlenstoffnanoröhren aus der Zersetzung von Methan über Nickel-Nanokristalle auf Trägern wurde gefilmt. Dabei bildeten sich Kohlenstoffnanoröhren durch eine reaktionsinduzierte Umformung der Nickel-Nanokristalle. Insbesondere wurde festgestellt, dass die Nukleation und das Wachstum der Graphenschichten durch eine dynamische Bildung und Umstrukturierung monoatomarer Stufenkanten auf der Nickeloberfläche unterstützt werden.^[43]

2.3. Makroskopische Aspekte des CNT-Wachstums

Aus makroskopischer Sicht ähnelt der Mechanismus des CNT-Wachstums stark dem der Gasphasen-Polymerisation (Abbildung 4). Die porösen Katalysatorpartikel zerfallen während der CNT-Bildung, und ihre Fragmente verteilen sich in CNT-Agglomeraten („Expandierendes-Universum“-Mechanismus). Dieser Mechanismus wird durch die Zeitabhängigkeit von Partikeldichte und -durchmesser bestätigt (Abbildung 5). Bei der Einführung von Katalysatorpartikeln in die Reaktionsatmosphäre werden die dem Kohlenwasserstoffgas zur Verfügung stehenden Metallkristallite als erstes reduziert. Auf den reduzierten Partikeln setzt eine Reaktion ein. Kohlenstoffnanoröhren, die auf diesen Kristalliten

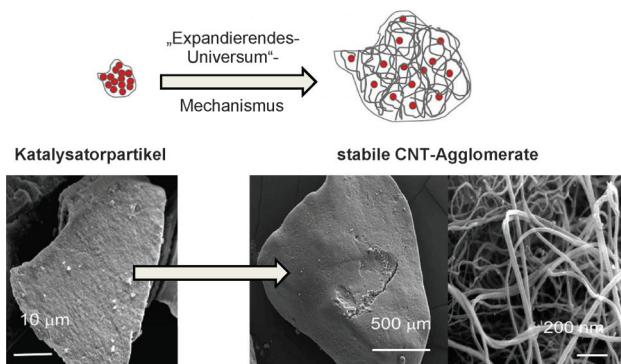


Abbildung 4. Oben: Makroskopisches Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren. Unten: Katalysatorpartikel vor und nach Wachstum.

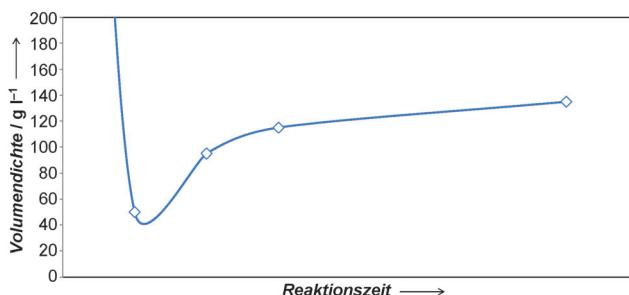


Abbildung 5. Änderung der Partikeldichte in einem typischen CCVD-Prozess.

wachsen, brechen Katalysatorpartikel auseinander. Dieser Effekt bewirkt einen starken Abfall der Partikeldichte um nahezu eine Größenordnung. Durch den Zerfall der Partikel wird das gesamte Volumen für Gas zugänglich, und es entstehen neue aktive Zentren. In diesem Stadium wachsen im gesamten Volumen CNTs, was zu einer leichten, aber kontinuierlichen Erhöhung der Dichte führt. Außerdem nimmt der Durchmesser des CNT-Agglomerats zu. Dieser Wachstumsprozess findet innerhalb weniger Minuten statt. Auch dieses makroskopische Wachstum von Partikeln wurde bereits gefilmt,^[44] und die entscheidenden Stadien wie das Aufbrechen der Katalysatorpartikel und das Wachstum des CNT-Agglomerats können in Echtzeit beobachtet werden (Abbildung 6).

Das Endprodukt der Synthese ist ein großes, stabiles Agglomerat aus CNTs mit einem Durchmesser im Millimeterbereich (Abbildungen 4 und 6). Für viele Anwendungen ist es wichtig, dass das Endprodukt frei fließend ist, um z.B. CNTs in Extruder zu füllen. Auch stabile Agglomerate sind wichtig, um die Staubbildung zu vermeiden, die für die industrielle Handhabung hinderlich ist und auch unter gesundheitlichen und Sicherheitsaspekten bedenklich sein kann.

Da CNT-Agglomerate eine hohe Komprimierbarkeit aufweisen, ist es schwierig, ihre Dichte korrekt zu bestimmen: Bei Penetrationsmessungen beispielsweise komprimiert Quecksilber das Agglomerat häufig, bevor es den freien Raum ausfüllt. Zumeist wird daher die Schüttdichte als Korrelation für die Agglomeratdichte verwendet. Im Allgemeinen weisen Kohlenstoffnanoröhren eine sehr niedrige Dichte (Schüttdichte < 300 kg m⁻³) auf. Bei der Mischung von CNTs

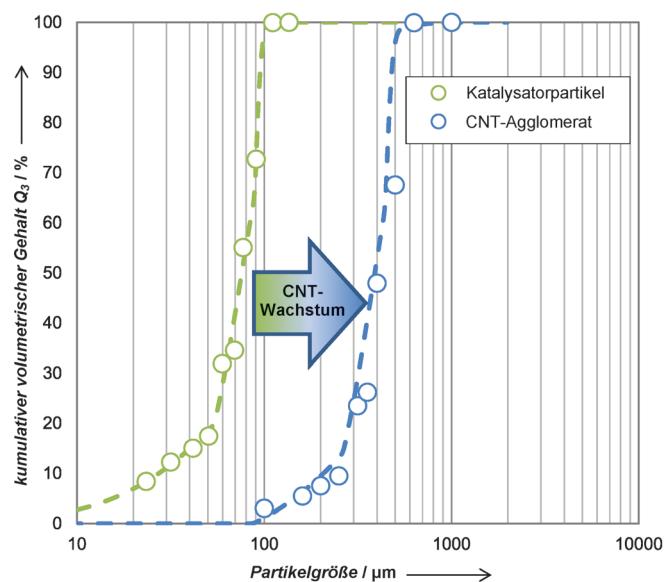
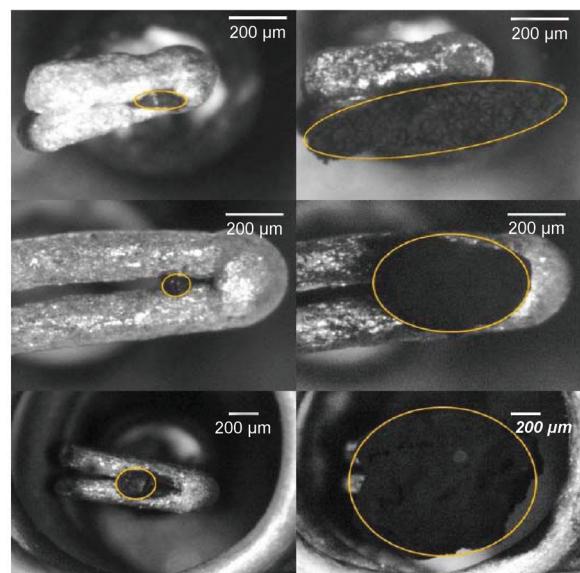


Abbildung 6. Änderung des Partikeldurchmessers während der CNT-Synthese (Bilder und Daten wurden freundlicherweise von Voelskov und Turek zur Verfügung gestellt).^[44]

mit Polymeren sind niedrige Dichten durchaus willkommen, da sie eine gute Dispersion innerhalb des Kompositen ermöglichen. Diese sehr niedrige Dichte stellt jedoch eine echte logistische und technische Herausforderung für die Produktion und Verarbeitung in großem Maßstab dar.

Andererseits sind hohe Dichten bei der Anwendung von CNT-Agglomeraten in der heterogenen Katalyse oft erwünscht, um den Partikeln eine gewisse mechanische Stabilität zu verleihen. So konnten bereits Agglomerate mit einer Teilchendichte von bis zu 1000 kg m^{-3} hergestellt werden. Kohlenstoffnanoröhren sind wegen ihrer in Abbildung 7 dargestellten, umgekehrten Porositätsstruktur für katalytische Anwendungen von Interesse. Bei einem typischen Katalysatorpartikel wird Gas durch Diffusion in die Poren transportiert. Diese langsame Zufuhr von Reagentien zu den

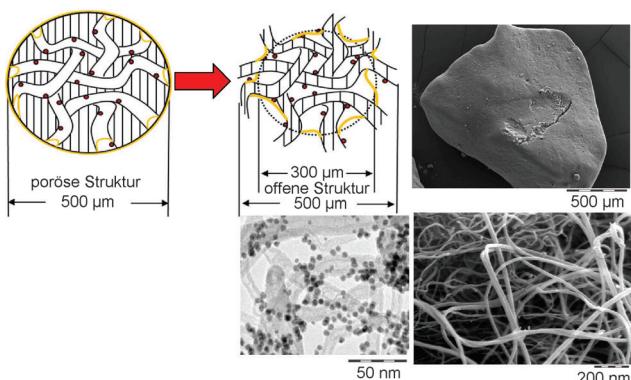


Abbildung 7. CNT-Agglyomerate mit abgeschiedenen Nanopartikeln als Katalysatoren mit neuartiger Morphologie. Hier werden die typische poröse Struktur eines herkömmlichen Katalysators und die neue, offene Struktur eines CNT-Katalysators verglichen. Rechts: TEM- und REM-Aufnahmen der Katalysatoren.

aktiven Stellen wie auch die gleichzeitige Abfuhr von Produkten können die katalytische Aktivität mitunter einschränken. Bei schnellen Reaktionen kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit des Transports der Reagentien in die kleinen Poren limitiert werden. In den CNT-Agglyomeraten wird der Katalysator meistens auf der großen Außenfläche der Nanoröhren platziert ($> 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Der große Hohlraum in den Agglyomeraten erleichtert den Transport in die Kugel und aus ihr heraus. Tessonier et al.^[45] haben versucht, diese Morphologie zu charakterisieren. Sie maßen BET-Isothermen und fanden heraus, dass die Verteilung der Porengröße bimodal ist. Das erste Maximum befand sich bei 2–5 nm, d.h. im Bereich, der den Innenkanälen der Nanoröhren entspricht. Das zweite Maximum bei 6–150 nm hing mit dem Pseudo-Durchmesser von Kanälen zwischen den verflochtenen Nanoröhren zusammen. Für die Anwendung in der Katalyse bestimmt dieser zweite Wert die Diffusionsgeschwindigkeit der Reagentien aus dem Gas zur aktiven Stelle. Jedoch könnte auch eine selektive Katalyse in den Innenkanälen von Interesse sein.^[46–48]

Auch ein alternatives Konzept zum „Expandierendes Universum“-Mechanismus wurde bereits verfolgt, bei dem eine CNT-Synthese in einer nanoagglymerierenden Wirbelschicht durchgeführt wurde.^[49] Eine Untersuchung zu einem Fe/ Al_2O_3 -Katalysator bestätigte, dass der Partikeldurchmesser trotz wachsender Kohlenstoffausbeute konstant blieb. Auch die Schüttdichte zeigte ein anderes Verhalten, indem sie abnahm. Diese ungewöhnliche Abhängigkeit ist durch die kontinuierliche Fragmentierung der Agglyomerate in der Wirbelschicht zu erklären, in der diese starken mechanischen Kräften ausgesetzt sind.^[50] Diese Arbeitsweise ist ausschließlich in einer Wirbelschicht möglich, in der Partikel einen hohen Impuls aufweisen.

3. Katalysatoren – Nanometer- bis Mikrometermaßstab

3.1. Katalysatorentwicklung

Für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren in einem CCVD-Prozess werden verschiedene Katalysatoren eingesetzt. Ein Überblick über verschiedene Materialien, die schon untersucht und beschrieben wurden, wird in mehreren Übersichtsartikel geliefert, z.B. in Lit. [5, 11, 12, 15]. Die wissenschaftliche Literatur behandelt mit ähnlicher Intensität die Synthese von SWNTs wie die von MWNTs. In den von der Industrie verfassten Beiträgen stehen hauptsächlich MWNTs im Fokus, da sie in der Kommerzialisierung weiter fortgeschritten sind. Wachstumsmechanismus und Grundprinzipien der Katalysatorentwicklung sind jedoch für die beiden Produkte gleich. In der Regel werden Katalysatoren auf Grundlage von Fe, Ni und Co oder einer Kombination dieser drei Metalle allein oder in Verbindung mit Promotoren eingesetzt. Diese Metalle werden entweder in Vollkatalysatoren oderträgerfixierten Katalysatoren eingesetzt. Oxide von Al, Mg oder Si werden als Träger oder inerter Füllstoff verwendet. Auch Kohlenstoff kann als Träger fungieren. Laut Patentliteratur werden Fe/Mo/ Al_2O_3 ,^[51, 51–56] Co/Fe/ Al_2O_3 ^[57, 58] und Co/Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ^[27, 28] von etablierten Herstellern eingesetzt.

Aus mechanistischer Sicht sind alle Metalle geeignet, die metastabile Carbide bilden – zumindest nach dem von De Jong und Geus^[13] vorgeschlagenen Reaktionsmodell. Eine Analyse der Bildungsenthalpie der Metallcarbide und Kohlenstoff-Metall-Legierungen deutet darauf hin, dass die folgenden Metalle potenziell katalytisch aktiv sein können: Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt.^[59] Die Edelmetalle in dieser Liste eignen sich aus Kostengründen jedoch nicht. In der Praxis werden nur Fe, Co und selten Ni eingesetzt, wobei Mn und Mo als fördernde Zusätze verwendet werden. Ni et al.^[60] untersuchten die Anfangstemperatur für das CNT-Wachstum, die als Maß für die katalytische Aktivität verwendet werden könnte. Sie fanden heraus, dass Kohlenstoffnanoröhren bei der niedrigsten Temperatur über dem Nickel-, dann dem Cobalt- und schließlich dem Eisenkatalysator zu wachsen beginnen. Für diese Metalle steht eine Reihe kommerzieller Katalysatoren zur Verfügung. Um ihre Eignung für die CNT-Synthese zu prüfen, fand ein Screening in einem mikrokatalytischen Festbettreaktor statt. Ihre Leistung wurde mit der Leistung von in der Patentliteratur vorgeschlagenen Katalysatoren verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 8 dargestellt. Die bei diesen Untersuchungen erzielte Kohlenstoffausbeute variiert zwischen einem einzigen kg und über 200 kg Kohlenstoff pro kg des Katalysators. Imprägnierte Ni-Katalysatoren zeigten eine geringere Leistung als Fe- oder Co-Katalysatoren. Auch kogefällte Ni-Katalysatoren ergaben eine geringe Ausbeute. Dies steht nur scheinbar im Widerspruch zu der oben angeprochenen Reihenfolge der Aktivität, da Ni für seine leichte Desaktivierung bekannt ist, beispielsweise durch die Bildung einkapselnden Kohlenstoffs. Über den Ni-Katalysatoren bildeten sich ferner dicke und fehlerhafte Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung 2). Die Ausbeute konnte über das Katalysa-

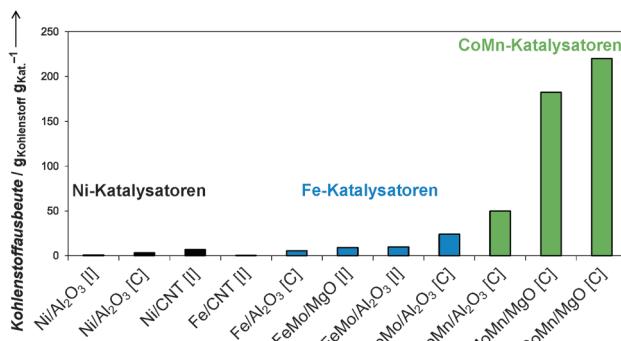


Abbildung 8. Kohlenstoffausbeute (Produktivität) für verschiedene katalytische Systeme auf Grundlage von Ni (schwarz), Fe (blau) und Co (grün), hergestellt durch Imprägnierung [I] und Kopräzipitation [C].

tordesign signifikant erhöht werden, und auch bei den Ni-basierten Katalysatoren konnten Ausbeuten von 84 kg_{Kohlenstoff}/kg_{Kat.} erzielt werden.^[61] Mit Fe-Katalysatoren wurden höhere Ausbeuten erzielt (Abbildung 8) und qualitativ bessere CNTs gebildet (Abbildung 2). Diese Aussage weicht teilweise von den Befunden von Luo et al. ab,^[62] die die Leistung Fe- und Ni-basierter Katalysatoren in Experimenten in einer Wirbelschicht verglichen. Sie stellten fest, dass Fe eine langsamere Abscheidungsgeschwindigkeit für Kohlenstoff und eine geringere Ausbeute als Ni zeigte. Andererseits konnten mithilfe von Fe Nanoröhren mit höherer Qualität und glatten Wänden gewonnen werden. Die höchste Ausbeute wurde in Gegenwart der Co-Katalysatoren erzielt.

Die meisten Katalysatoren für die CNT-Synthese sind mit Molybdän dotiert. Lamouroux et al.^[15] und Alvarez et al.^[63] weisen Mo mehrere Funktionen zu. Bei Fe-Katalysatoren verankert Molybdän Eisen und verhindert dessen Sintern. Außerdem wirkt Mo als Kohlenstoffspeicher und fördert die katalytische Bildung von Arenen. Die fördernde Wirkung von Molybdän wurde von Ni et al.^[60] bestätigt, die die Wirkung von Molybdän auf die Schwellentemperatur des CNT-Wachstums untersuchten. Diese Temperatur war für Ni, Co und Fe unterschiedlich. Als diese Katalysatoren jedoch mit Mo dotiert wurden, zeigten sie alle die gleiche Schwelle für das CNT-Wachstum. Eine ähnliche Funktion wird Mn zugeschrieben.^[64,65] Dieses wird zur Verankerung von Co und zur Vergrößerung der Oberfläche eingesetzt (Strukturpromotor). Da MnO schwer reduzierbar ist, zumindest deutlich schwerer als Co, bewahrt es seine oxidierte Struktur nach der Reduktion des Katalysators. Diese stabile Matrix verhindert ein Sintern von Co.

Dieses Konzept wurde bereits zur Entwicklung des kommerziellen CNT-Katalysators angewendet^[27,29] und von Tessier et al.^[64] bestätigt, die mithilfe eines mikrokatalytischen Festbettreaktors herausfanden, dass spinellartige Cobalt-Mangan-Mischoxidkatalysatoren eine 2- bis 9-mal höhere Ausbeute an Kohlenstoffnanoröhren als Mn-freie Katalysatoren erzielten. Darüber hinaus waren die CNTs hinsichtlich ihres Durchmessers außergewöhnlich homogen, wobei die Standardabweichung nur 4 nm um den durchschnittlichen Durchmesser von 14 nm lag. Die Autoren sind der Ansicht, dass der ideale Katalysator ein Mischoxid sein sollte, das in

der Matrix ein Metall mit einer hohen Beladung und homogener Verteilung stabilisiert. Das Metall kann leicht aus der Matrix extrahiert werden kann, um die gewünschten Nanopartikel zu bilden. Die besonderen Eigenschaften von Co und Mn machen es möglich, die Phasentrennung während der Kalzinierung zu umgehen. Dies ermöglicht den Zusammenbruch der Spinellstruktur zur Freisetzung von Co-Nanopartikeln während der Reduktion.

Zu denselben Schlussfolgerungen kamen Becker et al.,^[65] die einen Katalysator aus einem quaternären Co-Mn-Al-Mg-Oxid untersuchten. Es stellte sich heraus, dass die gewonnenen Mischoxide nach der Kalzinierung überwiegend spinellartige Strukturen aufwiesen. Während der Reduktion in H₂ kollabierte die Spinellstruktur und bildete eine Co-Mn-Al-Mg-Oxid-Matrix, von der sich die metallischen Co-Nanopartikel bei Temperaturen über 700 K trennten. Eine Zunahme des Mn-Gehalts in den Mischoxiden veränderte die Redox-Eigenschaften von Co und führte zu einer höheren Reduktionstemperatur. Becker et al. fanden heraus, dass die Aktivität zum CNT-Wachstum in hohem Maße vom Mn-Gehalt der Katalysatoren abhing, die eine maximale CNT-Ausbeute bei einem Co/Mn-Verhältnis von 1:1 erzielten. Ein höherer Mn-Gehalt führt zu einer schmalen Größenverteilung des CNT-Durchmessers. Die hohe Aktivität und Selektivität des Katalysators könnten auf starke Wechselwirkungen zwischen den metallischen Co-Nanopartikeln und der Mn-Al-Mg-Oxid-Matrix zurückzuführen sein. Untersuchungen im oberflächennahen Bereich bestätigen, dass im arbeitenden Katalysator reduziertes Mn^{II}-Oxid vorhanden ist. Es kann angenommen werden, dass durch den engen Kontakt zwischen MnO und den metallischen Co-Nanopartikeln die Tendenz zur Bildung amorphen Kohlenstoffs abnimmt, was die Desaktivierung durch Einkapselung der metallischen Co-Nanopartikel verzögert. Mithilfe dieses Katalysators wurde eine außergewöhnlich hohe Kohlenstoffausbeute von bis zu 250 g_{Kohlenstoff}/g_{Kat.}⁻¹ (Einheit in der Folge als gg⁻¹ bezeichnet) erzielt.

Kohlenstoffnanoröhren und -nanofasern können auch mithilfe aktiven Kohlenstoffs als Träger synthetisiert werden.^[66-68] Hierarchisch strukturierter Kohlenstoff wurde durch Abscheidung von Fe in den Poren und auf der Außenfläche aktiver Kohlenpartikel gewonnen. Im ersten Schritt wurden Eisenpartikel als Oxidationskatalysator zur Modifikation der Porenstruktur des aktiven Kohlenstoffs verwendet. Im nächsten Schritt wuchsen immobilisierte Kohlenstoffnanofasern. Mit diesem Verfahren wurde eine Kohlenstoffausbeute von bis zu 105 gg⁻¹ erzielt. Das Endprodukt eignet sich gut für Anwendungen, bei denen der im Produkt verbleibende anorganische Träger ein Problem darstellen könnte, indem er z.B. die Depolymerisation fördert. Analog können CNTs auf größeren Kohlenstofffasern gebildet werden, was zu einem hierarchisch strukturierten sekundären Wachstum führt,^[69,70] das die Adhäsion an der Polymermatrix verstärkt.

3.2. Technische Katalysatoren

In diesem Unterabschnitt soll näher auf die Anforderungen an industriell eingesetzte Katalysatoren und Prozesse

eingegangen werden. Meistens werden Vollkatalysatoren mit einem aktiven Metallgehalt über 50 Gew.-% bevorzugt, weil sie eine höhere Kohlenstoffausbeute als die trägerfixierten Katalysatoren, die meistens eine niedrige Metallbeladung aufweisen, erzielen. Vollkatalysatoren werden durch Kofällung der Metallvorstufen hergestellt. Darauf folgen Filtration, Trocknung und Kalzinierung. Der Katalysator besteht nach der Herstellung daher aus gemischten Metalloxiden. Um ihn zu aktivieren, muss das katalytisch wirkende Metall (z.B. Co) reduziert werden. Diese Reduktion kann vor der CNT-Synthese z.B. in Wasserstoffatmosphäre erfolgen oder *in situ* im Reaktor mit dem Wasserstoff, der während des CNT-Wachstums durch Zersetzung der Kohlenwasserstoff-Vorstufe gebildet wird. Es gibt Belege dafür, dass eine getrennte Reduktion die katalytische Leistung verbessern und der Katalysator CNT-Agglyomerate mit geringerer Dichte erzeugen kann.^[71] Darüber hinaus muss die Morphologie des Katalysators kontrolliert werden. Die mechanische Stabilität des Katalysators ist von entscheidender Bedeutung für den anfänglichen Zerfall und die Bildung der Domänen des CNT-Wachstums. Ist der Katalysator zu „weich“, kann das Partikel aufgrund der wachsenden CNTs vollständig zerfallen und, zumindest bei einem Wirbelschichtreaktor, aus diesem ausgetragen werden. Ist der Katalysator zu „hart“, kann das Partikel sich nicht öffnen, und die Kohlenstoffausbeute ist dementsprechend eingeschränkt. Es muss die geeignete Menge an Bindern (z.B. MgO und Al₂O₃) gefunden werden, um das Optimum zu erreichen.

Die für die CNT-Synthese verwendeten technischen Katalysatoren unterscheiden sich von denen, die gewöhnlich in den Festbettreaktoren verwendet werden. Der technische CNT-Katalysator sollte ein Pulver sein. Er muss jedoch frei fließend sein, damit er in einer Wirbelschicht oder einem Drehrohrofen zum Einsatz kommen kann. Diese Eigenschaft kann bei Partikeln der Gruppe A nach der Geldart-Klassifikation gefunden werden.^[72] Daher haben CNT-Katalysatoren gewöhnlich einen Durchmesser im Bereich von 50 bis mehrere hundert Mikrometer.

Hauptziel der Entwicklung eines technischen Katalysators ist die Kontrolle der Größe von Metallkristalliten. Nach dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten Modell^[13] sollte die primäre Größe von Metallclustern den Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhren bestimmen. Zur Bestätigung dieses Konzepts wurden zwei Co/Mn/Al₂O₃/MgO-Katalysatoren mit unterschiedlicher Metalldispersion hergestellt. Nach der Reduktion wurden die Katalysatoren mithilfe von TEM-EELS charakterisiert (Abbildung 9). Es sind helle Metallflecken in der Metalloid-Matrix zu erkennen. Je nach der Metallherstellung unterscheiden sich Metallkristallite hinsichtlich des Durchmessers. In diesem Fall wurden zwei Katalysatorchargen für die CNT-Synthese in einem mikrokatalytischen Festbett eingesetzt, und der Durchmesser der synthetisierten Kohlenstoffnanoröhren wurde mit TEM bestimmt (Abbildung 10).

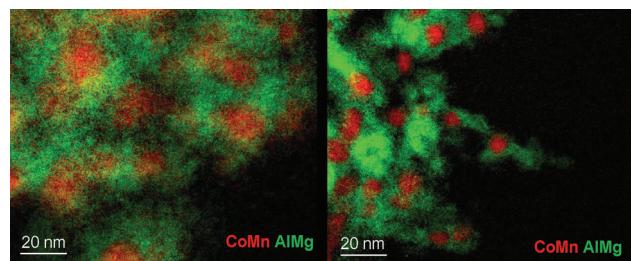


Abbildung 9. Metallpartikel-Dispersion bei Katalysatoren aus Chargenproduktion (links) und kontinuierlicher Herstellung (rechts), gemessen mithilfe von TEM-EELS.

Die resultierende Verteilung unterscheidet sich bei den beiden Chargen signifikant. Sie weist eine klare Korrelation zwischen dem Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhren und der Kristallitgröße auf, d.h., für Kohlenstoffnanoröhren mit kleinem Durchmesser sind feine Metallkristallite erforderlich.

Für eine effektive Verwendung des Katalysators sind nicht nur CNTs mit kleinem durchschnittlichem Durchmesser wichtig, sondern auch ein Produkt mit enger Verteilung der Röhrengroße. Insbesondere das Abflachen der Verteilung bei größeren Durchmessern ist unerwünscht, da diese dicken Röhren überproportional viel vom synthetisierten Kohlenstoff aufnehmen. Auch Yu et al.^[73] untersuchten die Wirkung der Metallpartikelgröße bei Fe₂SiO₄-Katalysatoren und setzten dabei CO als Kohlenstoffquelle ein. Sie stellten ein hohes Maximum der Wachstumsrate als Funktion der Größe eines Metallpartikels fest, das sich im Bereich zwischen 10 und 20 nm befand. Dieses Problem muss in der Katalysatorsynthese angegangen werden. So wurden beispielsweise Spezialtechniken wie die Verwendung von Mikromixern vorgeschlagen, um Metallkristallite mit einer engen Größenverteilung zu gewinnen.^[74]

Die Kohlenstoffausbeute kann durch Erhöhung des Metallgehalts der Partikel verbessert werden (Abbildung 11). Diese Abhängigkeit hat ein Maximum bei einem Metallge-

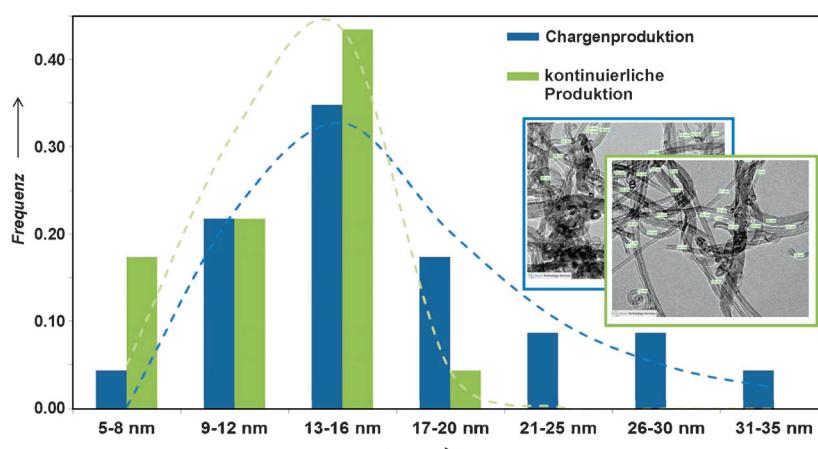


Abbildung 10. Durchmesserverteilung für CNTs, die über den Katalysatoren aus Chargenproduktion und aus kontinuierlicher Herstellung mit unterschiedlicher Metalldispersion erzielt wurde (siehe auch Abbildung 9). Einschübe: Beispiele für prozessierte TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Verteilung. Probengröße N: 200–300.

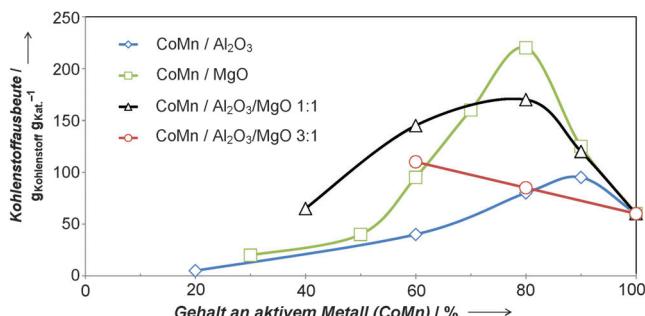


Abbildung 11. Auswirkung des aktiven Metallgehalts auf die Ausbeute der CNT-Katalysatoren.

halt von ca. 80 %. Die Erhöhung der Kohlenstoffausbeute in Abhängigkeit vom Metallgehalt liegt auf der Hand, da das inerte Material durch das Kohlenstoff produzierende Metall ersetzt wird. Das inerte Material ist jedoch erforderlich, um eine gute Verteilung des katalytisch aktiven Metalls zu erhalten. Bei sehr hohem Metallgehalt wird diese Funktion daher nicht erfüllt. Für die vielfältigen Anwendungen von Kohlenstoffnanoröhren ist es von Nutzen, den Gehalt an inertem Material zu minimieren. Diese Verunreinigung kann zu Problemen bei der Weiterverarbeitung führen.

4. Optimierung der Reaktionsbedingungen – Nanometer- bis Metermaßstab

4.1. Reaktionsbedingungen

Optimale Reaktionsbedingungen basieren auf dem Partialdruck des Kohlenstoffquellengases und der Temperatur, die die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Desaktivierungs- und Wachstumsgeschwindigkeit steuern. Der gewöhnliche Temperaturbereich liegt je nach Metallsystem und Kohlenstoffquelle zwischen 650 und 950 °C. Reaktoren werden nahe dem Atmosphärendruck betrieben. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist der HiPCO-Prozess für die SWNT-Synthese, der bei einem CO-Druck über 100 bar stattfindet.^[75] Die Reaktion erfolgt im Allgemeinen unter kinetischer Kontrolle. Wegen der hohen Temperaturen sind jedoch sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten; daher sollten Limitierungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport auftreten.^[76] Der maximale Umsatz kann auch durch die thermodynamischen Einschränkungen beeinflusst werden. Laut Jess et al.^[77] könnte der maximale CO-Umsatz während des CCVD-Prozesses aufgrund der Boudouard-Reaktion eingeschränkt sein.

Yu et al.^[78] untersuchten die Wirkung verschiedener Kohlenstoffquellen. Die Auswirkungen des Katalysatorträgers und des Reaktanten auf Ausbeute und Struktur des Kohlenstoffwachstums wurden an pulverförmigen Fe- und Fe/Al₂O₃-Katalysatoren erforscht, wobei CO/H₂, CO, CH₄ und C₂H₆/H₂ als Gasvorstufen verwendet wurden. Bei keinem der untersuchten Gase wurden dabei drastische Unterschiede in der Produktivität festgestellt. Allerdings wurden unterschiedliche Typen von CNTs gebildet; z.B. trat sowohl eine

röhren- als auch eine grätenförmige oder bambusartige Struktur der Kohlenstoffröhren auf. Wasserstoff spielte durch Oberflächenrekonstruktion eine wesentliche Rolle in den Prozessen: Er hielt die Katalysatoroberfläche frei von Kohlenstoff und sättigte freie Bindungen. Die auffällig unterschiedlichen Kohlenstoff-Nanostrukturen, die sich aus CO und CO/H₂ ergaben, lassen sich durch die Einwirkung des Wasserstoffs erklären, der die Oberflächenausrichtung des Katalysators durch Umstrukturierung des Kristallgitters beeinflusste. Dies wiederum wirkte sich auf die Struktur der Kohlenstoffabscheidung aus.

4.2. Katalysatorgifte und -promotoren

Die Hauptquelle von Giften für das CNT-Wachstum ist die Katalysatorherstellung selbst. Von großer Bedeutung ist der Gehalt an Alkalimetallen nach Waschen des ausgefällten Katalysators, die sich negativ auf die Kohlenstoffausbeute auswirken. In Abbildung 12 sind die Befunde eines Experi-

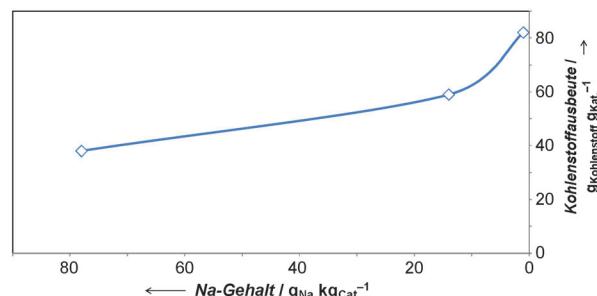


Abbildung 12. Auswirkung verbleibender Na-Verunreinigungen im ausgefallenen Katalysator auf die Kohlenstoffausbeute.

ments dargestellt, das speziell zur Bestimmung der Empfindlichkeit eines Co-Katalysatorsystems gegenüber Na-Verunreinigungen aus der Katalysatorherstellung durchgeführt wurde. Über einen ähnlichen Zusammenhang haben auch Qian et al. berichtet,^[79,80] die die Wirkung von Na₂CO₃, Na₃PO₄ und CaCl₂ auf die Leistung des Ni-Katalysators testeten. Alle diese Komponenten vergifteten den Katalysator, und die Kohlenstoffausbeute nahm dementsprechend ab. Ferner wurden bei Natriumcarbonat und -phosphat teilweise oder gänzlich zerstörte CNTs gefunden. Viele CNTs konnten keine röhrenartige Form bewahren, und es bildeten sich zahlreiche flache, bandartige Strukturen. Qian et al. erklärten diesen Effekt durch die inhomogene Kohlenstoffabscheidung. Wenn die Außenfläche des Metallpartikels mit dem Gift in Berührung kommt, verliert ein Teil der Metallpartikel seine Aktivität und kann die Kohlenstoffquelle nicht mehr zersetzen. Diese lokale Inhomogenität setzt sich bis in das Kohlenstoff-Konzentrationsfeld im Metallpartikel fort. Dies wiederum führt zu inhomogener Kohlenstoffabscheidung.

Andererseits kann dieser Effekt auch zur Steuerung der Morphologie dienen. Auch können die Kavitäten der Kohlenstoffnanoröhren als Nanoreaktoren oder als Container für

Zuführungssysteme fungieren. Qian et al.^[79,80] vergifteten Fe/Mo/Al₂O₃ mit einer geringen Menge Na₂CO₃, um Kohlenstoffnanoröhren mit sehr großem Innendurchmesser zu produzieren. Auf diese Weise vergrößerten sie diesen Durchmesser von 3–7 auf 40–60 nm, während der Außendurchmesser von ca. 60–80 nm unverändert blieb. Darüber hinaus zeigten Nanoröhren mit großem Durchmesser stabile Kohlenstoffstrukturen ohne stärkere Verzerrung in den Kohlenstoffschichten. Diese Wirkung wurde durch die geringere Löslichkeit von Kohlenstoff im Metallpartikel erklärt.

Schwefel ist ein weiteres Element, das gewöhnlich eine Wirkung auf die Leistung der Metalkatalysatoren hat. Qian et al.^[81] untersuchten die Leistung des Fe/Mo/Al₂O₃-Katalysators in der CNT-Synthese aus Flüssiggas, das 13 ppm Schwefel enthielt, und konnten dabei keine signifikante Auswirkung auf die Kohlenstoffausbeute feststellen. Dieses Resultat entspricht den Befunden von Tibbets et al.,^[82] die sogar eine fördernde Wirkung von H₂S auf die Synthese durch Dampf gewonnener Kohlenstofffasern fanden. Dies wurde durch die fördernde Wirkung von Schwefel auf Eisen erklärt. Der gelöste Schwefel verringert den Schmelzpunkt von Eisen, vergrößert die Mobilität und fördert das Faserwachstum.

5. Kinetische Modellierung und Reaktionstechnik – Millimeter- bis Metermaßstab

5.1. Kinetik

Yu et al.^[73] stellten ein einfaches mechanistisches Modell vor, um das Wachstum einer Kohlenstoffnanoröhre zu beschreiben. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass es eine effektive Länge des Diffusionsweges gibt, sodass der Gradient der Kohlenstoffkonzentration von der Vorder- zur Rückseite des Partikels näherungsweise als die Differenz zwischen Kohlenstoffkonzentrationen an diesen beiden Orten, geteilt durch die Länge des Diffusionsweges, angegeben werden kann. In diesem Fall lassen sich die Geschwindigkeit der Kohlenstoffdiffusion und damit die CNT-Wachstumsrate durch die vereinfachte Gleichung (1) darstellen.

$$r = \frac{D_C}{d_{Fe}} \alpha_{Fe} (D_{C-Fe,f} - C_{C-Fe,r}) \quad (1)$$

Hierbei steht r für die CNT-Wachstumsrate, D_C für die effektive Diffusivität des Kohlenstoffs, α_{Fe} für die spezifische Oberfläche von Fe, d_{Fe} für die effektive Diffusionslänge, $C_{C-Fe,f}$ für die Kohlenstoffkonzentration auf der Gasseite und $C_{C-Fe,r}$ für die Kohlenstoffkonzentration auf der Rückseite des Katalysatorpartikels. Unter der Annahme, dass die Trennung von Kohlenstoff ein schneller Prozess ist, befindet sich $C_{C-Fe,f}$ im Gleichgewicht mit Oberflächenkohlenstoff, der durch Oberflächenreaktionen bestimmt wird. Unter der Voraussetzung, dass die Abscheidung ebenfalls ein schneller Prozess ist, befindet sich der auf der Rückseite des Partikels gelöste Kohlenstoff im Gleichgewicht mit den wachsenden CNTs. $C_{C-Fe,r}$ ist daher identisch mit der Sättigungskonzentration von Kohlenstoff in CNTs (C_{sat}). Je kleiner der CNT-Durchmesser ist, desto höher ist C_{sat} .

Bellinghausen et al.^[83] entwickelten ein globales kinetisches Modell für die CNT-Synthese. Die Umsetzung der Kohlenstoffquelle zu Kohlenstoffnanoröhren an einem Co/Mn/Al₂O₃-Katalysator lässt sich gut mit einem Reaktionsgeschwindigkeitsansatz erster Ordnung beschreiben. Über eine Abhängigkeit erster Ordnung wurde auch für den Co/MgO- und Mo/Co/MgO-Katalysator berichtet.^[77] Dies deutet darauf hin, dass die Dissoziation der Kohlenstoffquelle auf der Oberfläche des aktiven Metalls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Nur im kinetischen Modell, das für den Fe-Co/Al₂O₃-Katalysator entwickelt wurde, war die effektive Reaktionsordnung niedriger, da die Hemmung durch das als Kohlenstoffquelle verwendete C₂H₄ berücksichtigt wurde.^[84,85] Philippe et al.^[86] gaben eine Reaktionsordnung von 0.75 und eine Aktivierungsenergie von 120 kJ mol⁻¹ an. Alle in der Literatur dokumentierten kinetischen Modelle lassen die Wirkung von Wasserstoff unberücksichtigt. Yu et al.^[87] wiesen jedoch darauf hin, dass H₂ kompetitiv auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert und daher die so genannte Kohlenstoffaffinität senkt. Dies führt zu einer geringeren Kohlenstoff-Bildungsrate. Es sollte daher bei hohen H₂-Partialdrücken ein zusätzlicher hemmender Term in Erwägung gezogen werden. Außerdem hemmt Wasserstoff nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern beeinflusst auch die CNT-Morphologie. Als Wasserstoff hinzugefügt wurde, wandelte sich die Struktur der CNTs von zylindrisch zu hohl/gratenförmig um.^[87] Die beobachteten Aktivierungsenergien von ca. 150 kJ mol⁻¹ für Co/MgO und ca. 100 kJ mol⁻¹ für Mo/Co/MgO waren viel höher als die Literaturdaten für die Zersetzung von CH₄ (ca. 66 kJ mol⁻¹), das in diesen Experimenten als Kohlenstoffquelle verwendet wurde.^[60]

Abbildung 13 stellt die Vorhersagen des kinetischen Modells von Bellinghausen et al. dar.^[83] Mithilfe des Modells konnte die Verteilung der Partikelgröße der Kohlenstoffnanoröhren-Agglyomerate auf Grundlage der gleichen Verteilung wie für den Katalysator vorhergesagt werden (siehe Abbildung 6). Die Verteilungskurve für das Produkt verläuft fast parallel zu derjenigen des Katalysators. Dies lässt darauf schließen, dass fast alle Partikel mit ähnlicher Geschwindigkeit wachsen und kein signifikanter Zerfall der Partikel stattfindet. Anders ausgedrückt, bewahren die Partikel ihre Identität trotz der mechanischen Beanspruchung, die in der Wirbelschicht stattfindet.

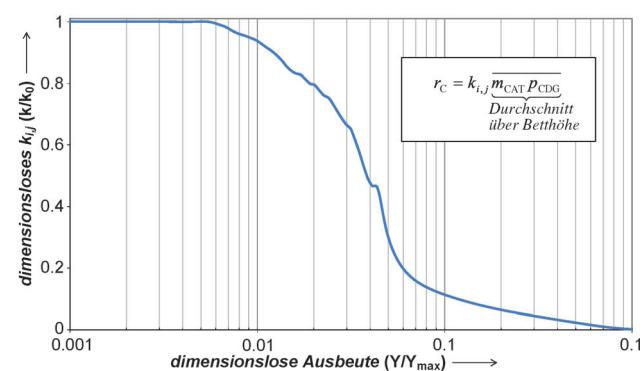


Abbildung 13. Kinetik der CNT-Synthese: Geschwindigkeitsgleichung, Desaktivierungsreaktion und Modellvalidierung.

Das Modell des Partikelwachstums muss auch die Veränderungen in der Dichte (siehe Abbildung 4) und die Desaktivierung des Katalysators erklären können. Vereinfacht wird dies durch die Änderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Zeit abgebildet, was wiederum mit der Kohlenstoffausbeute korreliert werden kann. In der ersten Phase findet die Reduktion des Katalysators statt, und das CNT-Wachstum ist daher vernachlässigbar. In der zweiten Phase erfolgt eine kontinuierliche, rasche Desaktivierung des Katalysators, die sich im Zeitverlauf verlangsamt. Für diesen Desaktivierungsvorgang gibt es keine eindeutige Erklärung. Mit Sicherheit hat die Einkapselung von Metall eine signifikante Wirkung. Yu et al.^[87] postulieren, dass die Bildung von eingeschlossinem Kohlenstoff eine wichtige Rolle bei der Katalyse des Aktivierungsprozesses spielt. Sie fanden heraus, dass sich die Desaktivierung mit zunehmender Raumgeschwindigkeit beschleunigt. Bei hoher Raumgeschwindigkeit ist die Rate der Zufuhr von Kohlenstoffatomen am höchsten. Da die Autoren zudem ein CO/H₂-Gemisch als Zufuhrgas einsetzen, führt eine hohe Raumgeschwindigkeit zu niedrigen CO₂-Konzentrationen im Reaktionsgemisch, und CO₂ ist ein gut bekanntes Vergasungsmittel. Die kombinierten Effekte führen nicht nur zu einer höheren lokalen Abdeckung mit Kohlenstoff auf der Metalloberfläche, sondern bewirken auch eine höhere Geschwindigkeit der Oberflächenkohlenstoff-Polymerisation. Eingeschlossener Kohlenstoff bildet sich daher mit höherer Geschwindigkeit, und der Katalysator wird innerhalb relativ kurzer Zeit desaktiviert. Die Wirkung von CO₂ wurde von Pinheiro und Gadelle untersucht.^[88] Sie gaben an, dass das Hinzufügen von 1/3 CO₂ zu reinem CO-Reaktanten (äquivalent zu 25 Mol-%) die Lebensdauer des Fe-Co-Katalysators von 3 auf über 13 h erhöhte. Das Hinzufügen von CO₂ könnte somit bei der Reaktion eine wirkungsvolle Maßnahme zu Abmilderung der Desaktivierung des Katalysators sein.

Ni et al.^[60] stellten die Hypothese auf, dass eine Desaktivierung eintritt, wenn der Dissoziationsprozess schneller als das Umsetzen von Kohlenstoff zu Graphenschichten verläuft. In diesem Fall sammeln sich Kohlenstoffspezies, wie amorpher Kohlenstoff, an und bedecken die Oberfläche des Katalysators, wo sie die Gasadsorption unterdrücken. Bei Verwendung dieses Modells ist zu erwarten, dass sich die Desaktivierungsgeschwindigkeit durch veränderte Reaktionsbedingungen beeinflussen lässt. So zeigten Becker et al. auf, dass die mittlere aktive Zeit um Größenordnungen schwanken kann, wenn die Temperatur und die Kohlenstoffquelle variiert werden.^[89] Jess et al.^[77] stellten fest, dass die Desaktivierung durch Erhöhung des Partialdrucks von Wasserstoff unterdrückt werden kann. Sie quantifizierten diesen Zusammenhang und bildeten ihn als formale Abhängigkeit vom Partialdruck des Wasserstoffs in einer Potenz von -0.4 ab. Schließlich kann eine Verdichtung der großen CNT-Aggregate dazu führen, dass die Diffusion der Reaktanten die Reaktionsgeschwindigkeit zu kontrollieren beginnt. Dieses Phänomen in der Katalyse ist als Limitierung durch den internen Massentransport bekannt. In technischen Prozessen wird der Katalysator nicht bis zur maximal erzielbaren Kohlenstoffausbeute genutzt, weil in vielen Anwendungen Produkte mit niedriger Dichte bevorzugt werden.

Im Allgemeinen hat die Desaktivierung des Katalysators negative Auswirkungen auf den Prozess; im Falle der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren kann sie jedoch gewisse Vorteile mit sich bringen. Bei einer Durchführung des CCVD-Prozesses in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht werden Katalysatorpartikel in der Schicht sehr gut gemischt, d.h., die Verteilung ihrer Verweildauer ist sehr breit. Es besteht dann die Gefahr, dass diese Partikel mit längerer Verweildauer zu hochdichten Partikeln anwachsen könnten, die sich absetzen und die Fluidisierung destabilisieren oder in weiteren Verarbeitungsschritten nicht dispergiert werden können. Glücklicherweise beendet die Desaktivierung des Katalysators die Verdichtung der CNT-Aggregate, stabilisiert den Prozess und erzeugt Produkte mit homogenen Eigenschaften.

5.2. Reaktionstechnik

Für die kontinuierliche Synthese von CNTs werden meistens entweder Wirbelschicht- oder Drehreaktoren eingesetzt. Der Vorteil von Wirbelschichtreaktoren ist der isotherme Betrieb aufgrund der sehr guten Vermischung von Feststoffen. Dieser Effekt bewirkt jedoch eine sehr breite Verteilung der Verweildauer von Partikeln wie beispielsweise im kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor. Dies wiederum führt zu einer breiten Verteilung von Partikelgrößen. Um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten, ist zu verhindern, dass kleine Katalysatorpartikel ausgetragen werden und größere Produktpartikel sedimentieren. Das Ziel beim Betrieb besteht darin, einen großen durchschnittlichen Partikeldurchmesser zu erreichen, der eine hohe Kohlenstoffausbeute und große Produktreinheit bedeutet.

Im Hinblick auf einen hohen Umsatz der Kohlenstoffquelle muss berücksichtigt werden, dass eine Gas-Feststoff-Wirbelschicht nicht homogen ist, d.h. eine signifikante Gasmenge in Form partikelfreier Blasen fließt. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit könnte durch den Stoffaustausch zwischen den Blasen und der dichten Phase beeinflusst sein. Das Risiko dieser potenziellen Einschränkung für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Maßstabsvergrößerung zu. Als Grundlage für die Aufskalierung wurde daher ein umfassendes reaktionstechnisches Modell für einen Wirbelschichtreaktor entwickelt.^[83,90] Dieses Modell umfasst Kinetik, Hydrodynamik der Wirbelschicht sowie Populationsbilanzen zur Beschreibung der Partikelgrößenverteilung. Die Beschreibung der Reaktion in der Wirbelschicht beruht auf der Zweiphasentheorie der Fluidisierung. Simulationen haben gezeigt, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in größeren Reaktoren durch den Stofftransport zwischen Blasen und der dichten Phase limitiert sein kann. Im Zusammenhang mit der Entwicklung von Modellen erfolgten umfassende hydrodynamische Studien in einem „Cold-Flow“-Modell. Ein ähnlicher Ansatz wurde auch bereits von Zhang et al.^[5] für die Entwicklung eines kontinuierlichen Wirbelschicht-Prozesses entwickelt. Um die Partikelgrößenverteilung zu kontrollieren, wurden einige in Serie geschaltete Wirbelschichten oder eine mehrstufige Wirbelschicht vorgeschlagen.^[91] Einen Überblick über die reaktionstechnischen

Aspekte der CNT-Synthese in einer Wirbelschicht geben Wu et al.^[92]

In Analogie zum Wirbelschichtreaktor fand eine reaktionstechnische Modellierung der Kohlenstoffnanoröhren-Produktion durch den CCVD-Prozess in einem kontinuierlich betriebenen Drehrohrreaktor statt.^[93] Die den Prozess bestimmenden geometrischen, hydrodynamischen, physikalischen und physikalisch-chemischen Parameter wurden bestimmt und die Bilanzgleichungen aufgestellt. Der Vergleich experimenteller und simulierter Daten zeigte eine gute Übereinstimmung. Außerdem wurde festgestellt, dass der Prozess nicht durch Stofftransporteffekte beeinflusst wird.

6. Produkteigenschaften – Subnanometer- bis Millimetermaßstab

6.1. Mikroskopische und makroskopische Struktur

Die während des katalytischen Prozesses gebildeten Kohlenstoffnanoröhren können sich in der Morphologie unterscheiden. Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren aus dem CCVD-Prozess haben im Allgemeinen einen mittleren Durchmesser zwischen 5 und 50 Nanometern. Abbildung 2 zeigt Kohlenstoffnanoröhren, die eine Segmentierung durch horizontale Flächen aufweisen, die den Innenkanal verschließen. Kohlenstoffnanoröhren dieser Art werden als Bambus-Typ bezeichnet. Kohlenstoffnanoröhren ohne Innenkanal schließlich können durch Stapelung von Platten wachsen, deren Geometrie chinesischen Hüten ähnelt. Diese Art von CNTs wird Fischgräten-Typ genannt. Jess et al.^[77] berichteten, dass die Morphologie von CNTs durch Variation der Reaktionsbedingungen gesteuert werden konnte. Bei der Untersuchung eines Co/MgO-Katalysators stellten sie fest, dass bei hohen Temperaturen MWNTs hergestellt wurden, während sich bei niedrigen Temperaturen Material des Fischgräten-Typs bildete.

Auch Agglomerate können verschiedene morphologische Strukturen aufweisen (Abbildung 14). Eines der wichtigsten Kriterien – auch wenn dieses lediglich qualitativ und schwierig zu beschreiben ist – ist das Ausmaß der Verflechtung. Im Anfangsstadium des Wachstums bilden sich zahlreiche aktive Domänen im Katalysatorpartikel. Aus diesen unabhängigen Domänen wachsen CNTs unkoordiniert in alle Richtungen (Abbildung 14a) und durchdringen einander, sodass sich Querverbindungen zwischen den verschiedenen Domänen bilden. Eine solch starke Verflechtung führt zu Strukturen, die als Vogelnester bezeichnet werden und schwer aufzulösen sind. Kohlenstoffnanoröhren, die auf isolierten Inseln in einem Polymerkomposit vorliegen (Abbildung 2a), verbessern weder die elektrische Leitfähigkeit noch die mechanische Festigkeit signifikant. Zu diesem Zweck ist ein Netz aus gut voneinander getrennten Kohlenstoffnanoröhren erforderlich (Abbildung 2b). Um eine gute Dispersion von CNTs in verschiedenen Polymeren zu erreichen, müssen die angewendeten Scherkräfte optimiert werden.^[90]

Eine homogene Dispersion von Kohlenstoffnanoröhren in einer Polymermatrix lässt sich leichter erzielen, wenn CNTs eine ähnliche Ausrichtung beim Wachstum aufweisen,

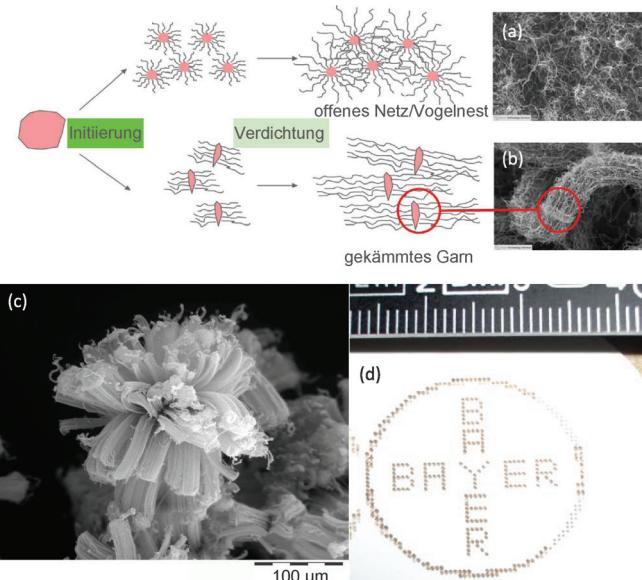


Abbildung 14. Unterschiedliche Typen von CNT-Agglomeraten: a) „Vogelnester“, b) „gekämmtes Garn“, c) ausgerichtet, d) strukturiertes Wachstum.

wie in Abbildung 14b dargestellt. CNT-Agglomerate dieses Strukturtyps werden als „gekämmtes Garn“ (combed yarn) bezeichnet. Um nicht oder nur wenig verflochtene CNT-Agglomerate zu erhalten, kann die Synthese bei geringer Kohlenstoffausbeute gestoppt werden. In diesem Fall wirken die Additive im Katalysator (normalerweise Al_2O_3 oder MgO) als Abstandhalter, der verschiedene Domänen trennt. Alternativ kann dieser Abstandhalter in das Design des Katalysators einbezogen werden.^[94,95]

Gerade, ausgerichtete Kohlenstoffnanoröhren sind von Interesse für verschiedene Anwendungen insbesondere in der Elektronikindustrie, z. B. für Flachbildschirme oder Geräte, die Felder erzeugen (Abbildung 14c). Dieses Konzept könnte auch für die Herstellung von Leiterbahnen oder Schaltern interessant sein. Hierzu kann der Katalysator auf den flachen Substraten verteilt werden (Abbildung 14d). Vanhaecke et al.^[96] studierten die Interaktion eines Fe-Katalysators mit flachen Substraten verschiedenster Typs wie Folien aus Ti, Al, Edelstahl oder $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{Cu}$. Der Schwachpunkt in diesem Fall ist jedoch die geringe Raum-Zeit-Ausbeute. In einem alternativen Ansatz können Katalysatorpunkte auf nicht porösen Oberflächen, z. B. Glaskugeln, platziert werden.^[97]

6.2. Qualität und andere charakteristische Parameter

Es gibt keine allgemein anerkannten Vorschriften für die Messung und Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren. Es können gebräuchliche Techniken aus der Katalyse und Nanotechnologie eingesetzt werden. Tessonier et al.^[45] führten eine umfassende Analyse einiger Typen kommerziell erhältlicher CNTs durch. Die Befunde dieser Untersuchung zeigen, dass meistens eine Kombination mehrerer Methoden erforderlich ist und viele Techniken nur für vergleichende Untersuchungen verwendbar sind.

Eine der wichtigsten qualitativen Messungen von Kohlenstoffnanoröhren, die der CCVD-Prozess erbringt, ist das L/D-Verhältnis. Da der Durchmesser normalerweise im Bereich weniger Nanometer variiert und die Länge von Kohlenstoffnanoröhren bis in den Mikrometerbereich gehen kann, können L/D-Verhältnisse bis zu 1000 erreicht werden. Bei mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren ist das L/D-Verhältnis im Allgemeinen niedriger als bei einwandigen Nanoröhren.

Ein weiteres Qualitätskriterium ist die Reinheit des Produkts. Vor allem Rückstände von amorphem Kohlenstoff und von Katalysatoren werden als Verunreinigungen angesehen. Durch CCVD hergestellte Kohlenstoffnanoröhren enthalten nur eine geringe Menge amorphen Kohlenstoffs, der vielfach nicht einmal nachweisbar ist. Der Gehalt an anorganischen Verunreinigungen ist umgekehrt proportional zur Kohlenstoffausbeute, also auch zur Nutzung des Katalysators. Im Allgemeinen liegt die Reinheit aus CCVD-Prozessen (bei einer Produktausbeute von bis zu 100 g CNTs pro g Katalysator) über 98 %. Bei Bedarf können Rückstände des Katalysators durch anschließendes Waschen entfernt werden. Es können jedoch nicht alle anorganischen Verunreinigungen vollständig beseitigt werden. Wie in Abbildung 15 und ihrem

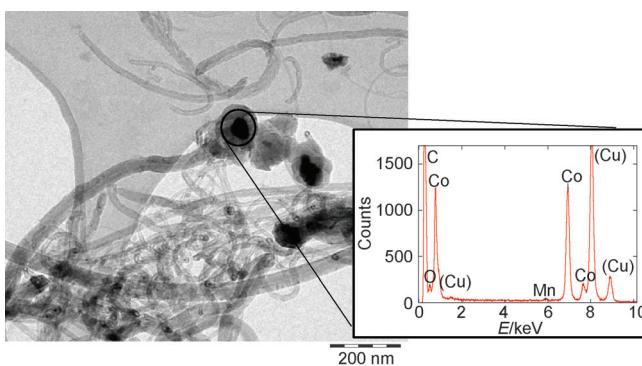


Abbildung 15. TEM-Bild von CNTs, die mit konzentrierter Säure gewaschen wurden. Die verbleibenden Metallpartikel bestehen hauptsächlich aus Co und sind in die CNT-Enden eingekapselt. Einschub: EDX-Aufnahme.

EDX-Einschub (EDX = energiedispersive Röntgenspektroskopie) zu erkennen ist, ist ein großer Teil des katalytisch aktiven Metalls (in diesem Fall Co) an der Spitze oder Basis der CNTs gefangen und bleibt eingekapselt. Nur ca. 50 % des restlichen Co kann ausgewaschen werden, die anderen 50 % sind in den Kohlenstoffnanoröhren eingekapselt. Diese Metallrückstände sind nicht zugänglich und daher nicht chemisch aktiv. Dieses eingekapselte Metall bietet die Möglichkeit, Kohlenstoffnanoröhren magnetisch aufzuspüren (z.B. in Anwendungen in den Lebenswissenschaften).

Die Oberfläche der durch den CCVD-Prozess synthetisierten Kohlenstoffnanoröhren ist in der Regel glatt. Unter Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich jedoch viele Defekte erkennen. Eine ungleichmäßige Kohlenstoffabscheidung aus den metallischen Partikeln beispielsweise führt zu Unterbrechungen in den graphitischen Wänden. Verantwortlich für solche Defekte sind mehrere Faktoren, z.B. lo-

kale und temporäre Einschränkungen des Wachstums, entweder wegen der Verfügbarkeit der Kohlenstoffquelle, verminderter Diffusion des gelösten Kohlenstoffs in/auf das Metallpartikel oder wegen lokaler Übersättigung im Partikel selbst. Sehr aufschlussreich hinsichtlich der Entstehung von Defekten im Zusammenhang mit dem CNT-Wachstum war der Beitrag von Hoffman et al.^[42] In einem TEM-Film waren ein stark gepulstes CNT-Wachstum und die anschließende Entstehung von Defekten bei jeder Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit zu beobachten. Die Defekte können auf die Außenfläche beschränkt sein, können sich jedoch auch in alle Schichten ausdehnen. Defekte in der graphitischen Struktur haben über den Elektronentransport einen negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit und vermindern auch die mechanische Festigkeit. Zur Untersuchung der Mikrostruktur von Kohlenstoffnanoröhren wird häufig Raman-Spektroskopie eingesetzt.^[16] Im Raman-Spektrum zeigt die geordnete graphitische Struktur (sp^2 -Hybridisierung) ein ausgeprägtes Signal im Bereich von 1570 bis 1610 cm⁻¹: das graphitische Band (G). Die ungeordnete Struktur oder Kristallgitterdefekte (sp^3 -Hybridisierung) zeigen ein Signal mit einem Mittelpunkt bei ca. 1340 cm⁻¹: das ungeordnete oder Diamantband (D). Im Allgemeinen wird das Intensitätsverhältnis (R) zwischen D- und G-Linie zur Beurteilung von Defekten in Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Zu sehr guten quantitativen Ergebnissen hat dieser Ansatz bei der Anwendung auf SWNTs aufgrund ihrer starken Raman-Resonanz geführt, die jede Abweichung von der Idealstruktur verstärkt.^[98] Bei der Anwendung auf MWNTs zeigte diese Methode jedoch gewisse Einschränkungen. Sie ist wegen der fehlenden Resonanz, der intrinsischen Diskrepanz zwischen den gerollten Graphitschichten und der größeren Zahl an Unvollkommenheiten schwierig zu quantifizieren. Außerdem variiert der Raman-Fingerabdruck mit der Laserenergie, -intensität und anderen experimentellen Bedingungen, weshalb die Methode allein für den relativen Vergleich valide ist. Heise et al.^[99] haben mehrere MWNTs, Graphit und aktive Kohlenstoffmaterialien unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (z.B. Filter) und Laserfrequenzen und -intensitäten verglichen. Sie stellten fest, dass die Größenordnung des D/G-Verhältnisses je nach Messbedingungen variiert. Häufig muss die Raman-Auswertung mit einer thermogravimetrischen Analyse gekoppelt werden, um schlüssig zu sein (siehe unten).^[100] Der typische Bereich für R bei mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren liegt bei 0.3–2.7. Bei qualitativ hochwertigen Produkten wird ein niedrigeres Verhältnis angestrebt.

Ein recht guter Nachweis der Qualität von Kohlenstoffnanoröhren besteht über die Messung ihrer thermischen Stabilität. Hierbei kommt es allerdings in hohem Maße auf den CNT-Durchmesser und das Ausmaß der Verunreinigungen an, insbesondere die Art und Menge der Katalysatorrückstände. Große Mengen an Übergangsmetallen mindern die thermische Stabilität und katalysieren Verbrennungsreaktionen, während ein größerer CNT-Durchmesser die Stabilität verbessert. Bei gereinigten Kohlenstoffnanoröhren hängt die thermische Stabilität von der Zahl der Defekte ab. In Abbildung 16 ist die thermogravimetrische Analyse einiger Typen von Kohlenstoffnanoröhren dargestellt. Nur Nano-

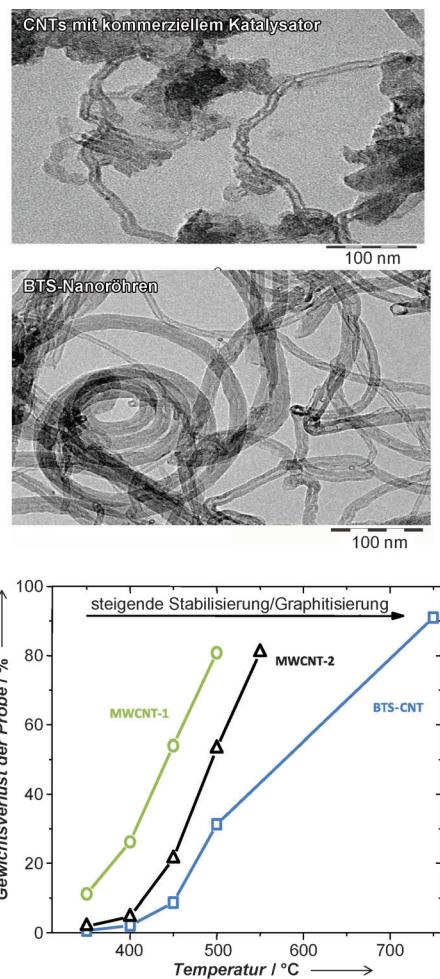


Abbildung 16. Oben: CNT aus einem kommerziellen Ni/ Al_2O_3 -Katalysator. Mitte: CNT aus einem optimierten CoMn-Katalysator. Unten: oxidative thermogravimetrische Analyse (TGA) verschiedener Kohlenstoffnanoröhren.

röhren, die amorphen Kohlenstoff enthalten, sind unter 300°C an Luft nicht stabil. Reine CNTs sind sehr stabil, und es findet bis zu einer Temperatur von 300°C keine Zersetzung statt. Mithilfe des Co/Mn-Katalysators synthetisierte Kohlenstoffnanoröhren haben sich sogar bis 400°C als stabil erwiesen. Diese Daten entsprechen den Befunden von Tessonnier et al.,^[45] die bei der temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) herausfanden, dass die Temperatur, bei der ein Massenverlust von 50% eintritt, bei ca. 500°C liegt. Langfristige Experimente an mit 1Gew.-% Ru dotierten CNTs bestätigten deren Stabilität in einer stark oxidierenden Atmosphäre bei 300°C für über 600 h.^[101] Die TPO-Befunde können als Qualitätsmaßstab der Nanoröhren verwendet werden, da Oxidation vorwiegend an den Kanten der Oberflächen-Graphenschichten stattzufinden scheint. Die Art und Dichte von Defekten spielt daher eine entscheidende Rolle für die Verbrennung von CNTs im TPO-Experiment.^[45]

6.3. Dotierte CNTs

Funktionalisierte oder dotierte Kohlenstoffnanoröhren sind eine neue Werkstoffklasse mit neuartigen Eigenschaften, die morphologisch auf der CNT-Struktur basiert. Ihre Eigenschaften sind sehr unterschiedlich und hängen stark vom Typ und Ausmaß der Funktionalisierung ab. Dabei ist zwischen chemisch funktionalisierten (z. B. oxidierten) und dotierten CNTs zu unterscheiden.

Bei den chemisch funktionalisierten CNTs ist hauptsächlich die Oberfläche betroffen, während die Masse des Materials unberührt bleibt und reinen CNTs ähnelt. Der erste Schritt der Funktionalisierung besteht häufig aus einer Oxidation, wobei einige Defekte auf der Oberfläche der CNTs beispielsweise zu Carbonsäurefunktionen oxidiert werden (mit HNO_3 , H_2O_2 , O_3 usw.). Ausgehend von dieser chemischen Komponente kann anschließend eine Funktionalisierung mithilfe organischer Synthese erfolgen. Diese Methode wird häufig angewendet, um die Nanoröhren mit einer Polymermatrix kompatibel zu machen. Der Bereich der Funktionalisierung und die Anwendung dieser Materialien sind so breit, dass bereits zahlreiche Übersichtsartikel zu diesem Thema verfasst wurden. Ein sehr umfassender Artikel über die unterschiedliche Chemie bis hin zu den Anwendungen in Polymermaterialien wurde von Spitalsky et al. verfasst.^[102]

An dieser Stelle soll eher die zweite Klasse der Funktionalisierung (d.h. die Dotierung) im Mittelpunkt stehen. Bei dieser werden Heteroatome oder funktionelle Gruppen in die CNT-Struktur eingebettet und modifizieren nicht nur deren Oberflächenchemie, sondern auch die Innenwände. Wie in der Halbleiterindustrie führt das Hinzufügen von Elementen mit anderer Elektronenzahl als jener des Elements, aus dem das Kristall besteht, zu einer Injektion von Elektronen in das Leitungsband oder zum Abzug von Elektronen aus dem Valenzband des Materials. Dies bewirkt eine n- und p-Dotierung. In diesem Fall wird der Kristall durch das graphitische Kohlenstoffgitter dargestellt, und die eingesetzten Heteroatome sind im Allgemeinen die dem Kohlenstoff im Periodensystem benachbarten Elemente Bor und Stickstoff. Die Wirkung auf halbleitende SWNTs, die eine gut definierte Elektronenstruktur und kontrollierte Kristallinität aufweisen, stimmt perfekt mit der Theorie überein. In die Elektronenstruktur halbleitender SWNTs können Elektronen oder Löcher eingefügt werden. Bei MWNTs ist diese Möglichkeit wegen ihrer intrinsischen, ungeordneten Elektronenstruktur maskiert.

Der Einbau von Bor hat sich als schwieriger erwiesen und erfolgt meistens durch Nachbehandlung der CNTs, die bei hohen Temperaturen mit Boroxid dotiert werden.^[103] Stickstoff kann entweder durch Nachbehandlung oder sogar durch Wachstum der CNTs *in situ* unter Verwendung stickstoffhaltiger organischer Vorstufen integriert werden. Das zweitgenannte Herstellungsverfahren hat den Vorteil, dass eine industrielle Ausweitung auf mehrere hundert Tonnen pro Jahr möglich ist. Bei Bayer Technology Services können pro Tag mehrere kg N-dotierte CNTs (NCNTs) in einem Verfahren analog zu demjenigen, das für die Herstellung von MWNTs eingesetzt wird, synthetisiert werden.^[104]

Zwar weisen N-dotierte MWNTs keine perfekt definierte Elektronenstruktur mit Van-Hove-Singularitäten wie die entsprechenden N-dotierten SWNTs auf, sie haben allerdings spezielle Eigenschaften, die sich aus der Koexistenz verschiedener Stickstoffspezies in den CNTs und insbesondere auf der Oberfläche ergeben. Diese stellen hochenergetische, hochreaktive Orte dar. Zusammen mit der großen Oberfläche der CNTs sind sie ein idealer Katalysatorträger oder Katalysator selbst.

Es wurde beobachtet, dass NCNTs allein in der Lage sind, verschiedene Reaktionen zu katalysieren, z.B. die Hydrierung von Nitrogruppen zu den entsprechenden Aminen.^[105] Als Träger von Metallnanopartikeln stabilisieren sie nicht nur die Partikel und verbessern ihre Dispersion, sondern bilden auch Katalysatoren, die vielfach eine höhere Leistung erbringen als das Metall mit normalen CNTs als Träger.^[106] Sie sind auch in der Elektrochemie weit verbreitet, wo sie als Sauerstoffverzehrkathode für die Chlor-Alkali-Produktion eingesetzt werden – mit Ergebnissen, die denen bei hochmodinem Silberoxid vergleichbar sind.^[107] Die Zahl der Berichte über ihre Verwendung für die Katalyse – besonders im wachsenden Bereich der Brennstoffzellen – nimmt täglich zu.^[108]

7. Schlussfolgerungen

In den letzten zehn Jahren entwickelten mehrere Unternehmen CCVD-Techniken für die kommerzielle Herstellung von Nanoröhren. Weltweit bieten einige Lieferanten ihre Produkte an – nicht nur Neugründungen, sondern auch etablierte Großunternehmen der Chemiebranche. Viele von ihnen können Kohlenstoffnanoröhren im zweistelligen Tonnenbereich liefern.^[6] Hierbei bleiben Kapazitäten in Asien ungenannt. Im Übrigen sollten allgemeine Trends wie E-Mobilität, die eine Nachfrage nach leichten und stabilen Polymerverbundwerkstoffen schaffen, sowie die wachsende Bedeutung erneuerbarer Energien mit Speicherbedarf einen neuen Anstoß für die Entwicklung von Anwendungen auf Grundlage von Kohlenstoffnanoröhren geben.^[9] Eines der Haupthindernisse aus der frühen Entwicklungsphase ist mit Sicherheit entfallen, d.h., es sind nunmehr qualitativ hochwertige Kohlenstoffnanoröhren mit reproduzierbaren Eigenschaften für die Entwicklung von Anwendungen verfügbar – und zwar zu wettbewerbsfähigen Preisen. Dieser Kurzaufsatz sollte zeigen, dass mittlerweile ein gutes Verständnis für die Grundlagen der Synthese vorhanden ist, insbesondere was die Chemie und die Katalyse anbelangt. Dies ist eine gute Basis zur Überwindung noch bestehender Hürden. Im vergangenen Jahrzehnt wurde eine Reihe von Anwendungen entwickelt.^[6,7] Trotzdem sind weitere Arbeiten erforderlich, um die Vorteile der CNTs in marktauglichen Produkten zu nutzen.

Es liegt auf der Hand, dass bei jeder neuen Technik eine sichere und umweltverträgliche Handhabung von wesentlicher Bedeutung ist.^[8] So wurde diese technische Entwicklung von toxikologischen und ökotoxikologischen Studien begleitet.^[109,110] Es wurden Beurteilungen des Lebenszyklus durchgeführt und Konzepte für eine sichere Produktion entwickelt,

z.B. geschlossene Systeme, automatische Abfüllung oder Abgasbehandlung. Dasselbe gilt für die CNT-Verarbeitung in der Anwendung. So wurden beispielsweise Anweisungen zum ordnungsgemäßen Gebrauch (um eine sichere Handhabung zu gewährleisten) entwickelt und technische Kontrollen sowie persönliche Schutzmaßnahmen (siehe Sicherheitsdatenblätter) eingeführt. Für verschiedene Anwendungen wurden die Auswirkungen der Verwendung CNT-haltiger Produkte analysiert und schließlich Konzepte zur Produktentsorgung aufgestellt.

Insgesamt reift die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren durch einen CCVD-Prozess als Technik aus. Diese allgemeine Entwicklung wurde durch das Engagement des Unternehmens Bayer stark beeinflusst und unterstützt. Es ist ein gutes Beispiel für die Multiskalen-Entwicklung, die stets stattfindet, wenn es nicht nur auf die Chemie, sondern auch auf Produkteigenschaften ankommt und diese beiden Faktoren stark von der Konstruktion und vom Betrieb des Reaktors abhängen. Diesen Herausforderungen hat sich ein multidisziplinäres Team von Wissenschaftlern und Ingenieuren angenommen, das sich dabei auf die 150-jährige Tradition von Bayer in der Entwicklung neuer Techniken und Produkte stützen kann.

Die Autoren verwendeten in dieser Veröffentlichung Ergebnisse, die in den Projekten zur Entwicklung und Optimierung der Wirbelschicht-CNT-Technik von einem großen Team von Wissenschaftlern und Ingenieuren erzielt wurden. Es ist hier nicht möglich, sie alle aufzuzählen, doch gilt unser besonderer Dank A. Wolf, V. Michele, S. Buchholz, O.F.K. Schlüter von der Bayer Technology Services GmbH und H. Hocke, R. Weber von der Bayer MaterialScience AG. Des Weiteren danken wir dem BMBF, Inno.CNT und den Förderungsinstitutiven der deutschen Bundesregierung.

Eingegangen am 4. April 2013

Online veröffentlicht am 23. Juli 2013

-
- [1] M. Endo, V. A. Kim, K. Nishimura, T. Hayashi, T. Matshita, *Design and Control of Structure of Advanced Carbon Materials for Enhanced Performance*, Boston, Kluwer Academic Publishers, **2001**.
 - [2] M. José-Yacmán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 657–659.
 - [3] V. Ivanov, A. Fonseca, J. L. A. Nagy, P. Lambin, D. Z. X. Bernaerts, *Carbon* **1995**, *33*, 1727–1738.
 - [4] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
 - [5] Q. Zhang, J. Huang, M. Zhao, W. Quian, F. Wei, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 864–889.
 - [6] M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, *339*, 535–539.
 - [7] Q. Zhang, J. Huang, W. Qian, Y. Zhang, F. Wei, *Small* **2013**, *9*, 1237–1265.
 - [8] F. Wei, Q. Zhang, W. Qian, H. Yu, Y. Wang, G. Luo, G. Xu, D. Wang, *Powder Technol.* **2008**, *183*, 10–20.
 - [9] G. Centi, S. Perathoner, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 913–25.
 - [10] T. Ebbesen, *Carbon Nanotubes. Preparation and Properties*, CRC, New York, **1997**.
 - [11] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, *The science and technology of Carbon Nanotubes*, Elsevier, Amsterdam, **1999**.

- [12] L. Biro, C. Bernardo, G. Tibbets, P. Lambin, *Carbon filaments and nanotubes: common origins, differing applications*, Kluwer Academic Press, Boston, **2001**.
- [13] K. De Jong, J. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, *42*, 481–510.
- [14] N. O'Connal, *Carbon Nanotubes. Properties and Applications*, Taylor & Francis, London, **2006**.
- [15] E. Lamouroux, P. Serp, P. Kalck, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2007**, *49*, 341–405.
- [16] A. Jorio, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*, Berlin, Springer, **2008**.
- [17] J. Serp, L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, Hoboken, Wiley, **2009**.
- [18] L. Brand, M. Gierlings, A. Hoffknecht, V. Wagner, A. Zweck, Kohlenstoff-Nanorörchen: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland, Düsseldorf: VDI Technologiezentrum, **2009**.
- [19] J. Tessonner, D. Su, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 824.
- [20] S. Park, M. Vosguerichian, Z. Bao, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1727–1752.
- [21] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2013–2036.
- [22] S. Bhunia, A. Saha, A. Maity, S. Ray, N. Janaa, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1473.
- [23] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis Structure, Properties and Applications*, Springer, Berlin, **2001**.
- [24] B. Yakobson, R. Smalley, *American Scientist* Juli **1997**.
- [25] „Method of producing single-walled carbon nanotubes“: D. Resasco, B. Kitiyanan, H. J. Harwell, W. Alvarez, US Patent 7563428, **1999**.
- [26] „Method and apparatus for producing carbon nanotubes“: D. Resasco, B. Kitiyanan, H. J. Harwell, W. Alvarez, US Patent 7585482, **2000**.
- [27] „Catalyst for producing carbon nanotubes by means of the decomposition of gaseous carbon compounds on a heterogeneous catalyst“: S. Buchholz, D. Duff, V. Michele, L. Mleczko, C. Münnich, R. Rudolf, A. Wolf, DE Patent 200410054959, **2004**.
- [28] „Method for the production of carbon nanotubes in a fluidized bed“: S. Buchholz, M. Kakhi, V. Michele, L. Mleczko, C. Münnich, R. Rudolf, A. Wolf, DE Patent 200610017695, **2006**.
- [29] „Process for the preparation of a catalyst for the production of carbon nanotubes“: S. Buchholz, V. Michele, L. Mleczko, R. Bellinghausen, A. Wolf, DE Patent 20071029008, **2007**.
- [30] „Carbon nanotube powder, carbon nanotubes, and processes for their production“: H. Meyer, H. Hocke, R. Weber, M. Schmid, E. Brammer-Weger, M. Voetz, L. Mleczko, R. Rudolf, A. Wolf, S. Buchholz, DE Patent 200710044031, **2007**.
- [31] „Fibrils“: W. Mandeville, L. Truesdale, H. Tennent, US Patent 6423288, **2002**.
- [32] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. Hansen, B. Clausen, J. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. Norskov, *Nature* **2004**, *427*, 426–429.
- [33] A. Monzon, G. Lolli, S. Cosma, S. A. Mohamed, D. E. Resasco, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 6141–6152.
- [34] C. Wirth, B. Bayer, A. Gamalski, S. Esconjauregui, R. Weathersup, C. Ducati, C. Baehtz, J. Robertson, S. Hofmann, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4633–4640.
- [35] J. Robertson, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19858–19862.
- [36] „Zur Entwicklung der Metallkunde“: G. Tammann in *Sonderdrucke aus den Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen: Geschäftliche Mitteilungen*, Weidmann, Berlin, **1932**.
- [37] „Metal catalyzed gasification of graphite“: R. Baker, *Carbon and coal gasification*, Martinus Nijhoff, Dordrecht, **1986**, S. 231–268.
- [38] A. Madroñero, C. Merino, A. Hendry, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 715–734.
- [39] R. Baker, M. Barber, P. Harris, F. Feates, R. Waite, *J. Catal.* **1972**, *26*, 51–62.
- [40] I. Alstrup, *J. Catal.* **1988**, *109*, 241–251.
- [41] A. Madroñero, *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 2061–2066.
- [42] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, J. Robertson, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 602–608.
- [43] S. Pisana, S. Cantoro, A. Parvez, S. Hofmann, A. Ferrari, J. Robertson, *Phys. E* **2007**, *37*, 1–5.
- [44] „Herstellung von mehrwandigen Carbon Nanotubes im Wirbelschichtreaktor: Kinetik, Agglomeratwachstum und Reaktormodellierung“: K. Voelskow, Dissertation, Universität Clausthal, **2013**.
- [45] J. Tessonner, D. Rosenthal, T. Hansen, C. Hess, M. Schüster, F. Blume, F. Girgsdies, N. Pfänder, O. Timpe, D. Su, R. Schlögl, *Carbon* **2009**, *47*, 1778–1798.
- [46] Z. Hongbo, X. Pan, X. Han, X. Liu, X. Wang, W. Shen, X. Bao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1075–1078.
- [47] X. Pan, X. Bao, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 553–562.
- [48] G. Centi, S. Perathoner, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1480–1498.
- [49] Q. Weizhong, W. Fei, W. Zhanwen, L. Tang, Y. Hao, L. Guohua, Y. Lan, D. Xiangyi, *AIChE J.* **2003**, *49*, 619–625.
- [50] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 568–572.
- [51] „Apparatus for the production of carbon fibrils by catalysis and methods thereof“: W. Mandeville, L. Truesdale, H. Tennent, US Patent 6375917, **2002**.
- [52] „Carbon fibrils, method for producing same, and encapsulated catalyst“: H. G. Tennent, US Patent 5171560, **1992**.
- [53] „Carbon fibrils and method for producing same“: H. G. Tennent, J. J. Barber, R. Hoch, US Patent 5165909, **1992**.
- [54] „Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same“: H. G. Tennent, US Patent 4663230, **1987**.
- [55] „Process for fabricating carbon nanotubes and apparatus for implementing the process“: P. Gaillard, S. Bordere, FR Patent 2972942, **2011**.
- [56] „Supported Fe/Mo catalyst, process for preparing same and use for the manufacture of nanotubes“: P. Gaillard, S. Bordere, D. Cochard, P. Serp, B. Caussat, J. Beausoleil, FR Patent 2949075, **2009**.
- [57] „Method for producing carbon nanotubes“: C. Vandecasserie, F. Liegeois, EP Patent 20050447141, **2005**.
- [58] „Catalyst system for a Multi-Walled carbon nanotube production process“: R. Prada Silvy, B. Culot, C. Pirlot, EP Patent 20050447280, **2005**.
- [59] A. Niessen, F. de Boer, *J. Less-Common Met.* **1981**, *82*, 75–80.
- [60] L. Ni, K. Kuroda, L. Zhou, T. Kizuka, K. Ohta, K. Matsuishi, J. Nakamura, *Carbon* **2006**, *44*, 2265–2272.
- [61] Z. Yu, D. Chen, M. Roning, B. Totdalb, T. Vralstad, E. Ochoa-Fernandez, A. Holmen, *Appl. Catal. A* **2008**, *338*, 147–158.
- [62] G. Luo, Z. Li, F. Wei, L. Xiang, X. Deng, Y. Jin, *Phys. B* **2002**, *323*, 314–317.
- [63] „Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO“: W. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D. Resasco, *Carbon* **2001**, *39*, 547–558.
- [64] J. Tessonner, M. Becker, W. Xia, F. Girgsdies, R. Blume, L. Yao, D. Su, M. Muhler, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1559–1561.
- [65] M. Becker, W. Xia, J. Tessonner, R. Blume, L. Yao, R. Schlögl, M. Muhler, *Carbon* **2011**, *49*, 5253–5264.

- [66] D. Su, X. Chen, S. Weinee, A. Hamid, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5624–5628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5488–5492.
- [67] X. Chen, D. Su, R. Schlögl, *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 3533–3536.
- [68] X. Chen, D. Su, S. Hamid, R. Schlögl, *Carbon* **2007**, *45*, 895–898.
- [69] W. Xia, D. Su, A. Birkner, L. Ruppel, Y. Wang, C. Wöll, J. Qian, C. Liang, G. Marginean, W. Brandl, M. Muhler, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5737–5742.
- [70] W. Xia, X. Chen, S. Kundu, X. Wang, G. Grundmeier, Y. Wang, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *20*, 9232–9237.
- [71] „Production of carbon nanotubes“: H. Hocke, R. Weber, O. Schlüter, V. Michele, L. Mleczko, DE Patent 10201008173, **2010**.
- [72] D. Geldart, *Powder Technol.* **1973**, *7*, 285–292.
- [73] Z. Yu, D. Chen, B. Totdalb, A. Holmen, *Catal. Today* **2005**, *100*, 261–267.
- [74] „Process for continuously preparing catalysts“: S. Buchholz, V. Michele, L. Mleczko, C. Münnich, R. Rudolf, A. Wolf, DE Patent 200610007147, **2006**.
- [75] M. Bronikowski, P. Willis, D. Colbert, K. Smith, R. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, *19*, 1800–1805.
- [76] O. Schlüter, B. Wehner, D. Hua, W. Xia, T. Quandt, G. Marginean, W. Brandl, M. Muhler, *Appl. Catal. A* **2004**, *274*, 71–77.
- [77] A. Jess, C. Kern, K. Schrögel, A. Jung, W. Schütz, *Chem. Eng. Technol.* **2006**, *78*, 94–100.
- [78] Z. Yu, D. Chen, B. Totdalb, A. Holmen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6096–6102.
- [79] W. Qian, F. Wei, T. Liu, Z. Wang, Y. Li, *Chem. Phys.* **2003**, *118*, 878–882.
- [80] W. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. Wang, D. Wang, Y. Li, *Carbon* **2003**, *41*, 2653–2689.
- [81] W. Qian, H. Yu, F. Wei, Q. Zhang, Z. Wang, *Carbon* **2002**, *40*, 2961–2973.
- [82] G. Tibbetts, C. Bernardo, D. Gorkiewicz, R. Alig, *Carbon* **1994**, *32*, 569–576.
- [83] R. Bellinghausen, V. Michele, R. Weber, L. Mleczko, Circulating Fluid Bed Technology IX Proceedings, Hamburg, **2008**.
- [84] D. Pirard, S. Douven, C. Bossuot, G. Heyen, J. Pirard, *Carbon* **2007**, *45*, 1167–1175.
- [85] S. Pirard, S. Douven, J. Pirard, *Carbon* **2007**, *45*, 3050–3052.
- [86] R. Philippe, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, S. Bordère, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, B. Caussat, *AICHE J.* **2009**, *55*, 450–464.
- [87] Z. Yu, D. Chen, B. Totdalb, T. Zhao, Y. Dai, W. Yuan, A. Holmen, *Appl. Catal. A* **2005**, *279*, 223–233.
- [88] J. Pinheiro, P. Gadelle, *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62*, 1015–1021.
- [89] M. J. Becker, W. Xia, K. Xie, A. Dittmer, K. Voelskow, T. Turek, M. Muhler, *Carbon* **2013**, *58*, 107–115.
- [90] M. Bierdel, S. Buchholz, V. Michele, L. Mleczko, M. Rudolf, M. Voetz, A. Wolf, *Phys. Status Solidi B* **2007**, *244*, 3939–3943.
- [91] F. Wei, Y. Liu, W. Qian, G. Luo, CN Patent 101049927, **2007**.
- [92] B. Wu, L. Briens, J. Zhu, *Chem. Eng. J.* **2006**, *117*, 187–195.
- [93] S. Pirard, J. Pirard, *AICHE J.* **2009**, *55*, 675–686.
- [94] M. Zhao, Q. Zhang, X. Jia, J. Huang, Y. Zhang, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 677–685.
- [95] Q. Zhang, M. Zhao, J. Huang, Y. Liu, Y. Wang, W. Qian, F. Wei, *Carbon* **2009**, *47*, 2600–2610.
- [96] E. Vanhaecke, F. Huang, Y. Yu, M. Ronning, A. Holmen, D. Chen, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 986–997.
- [97] R. Xiang, G. Luo, W. Qian, Y. Wang, F. Wie, Q. Li, *Chem. Vap. Deposition* **2007**, *13*, 533–536.
- [98] V. Irurzun, M. Ruiz, D. Resasco, *Carbon* **2010**, *48*, 2873–2881.
- [99] H. Heise, R. Kuckuk, A. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, B. Astana, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 344–353.
- [100] R. DiLeo, B. Landi, R. Ryne, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 064307.
- [101] „Temperaturstabilier Katalysator für die Gasphasenoxidation“: A. Wolf, L. Mleczko, O. Schlüter, S. Schubert, J. Kintrup, DE Patent 102006024550, **2007**.
- [102] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Gallois, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 357–401.
- [103] W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 368–373.
- [104] „Process for producing nitrogen-doped carbon nanotubes“: A. Wolf, V. Michele, L. Mleczko, J. Assmann, S. Buchholz, DE Patent 200710062421, **2007**.
- [105] „Catalyst and process for hydrogenating organic compounds“: A. Wolf, V. Michele, J. Assmann, L. Mleczko, DE Patent 102008028070, **2008**.
- [106] „Nitrogen doped carbon nanotubes with metal particles“: J. Assmann, A. Wolf, L. Mleczko, O. Schlüter, DE Patent 200910058833, **2009**.
- [107] „Method for electrochemical oxygen reduction in alkaline media“: J. Assmann, E. Schädlich, DE Patent 200910058832, **2009**.
- [108] Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian, Z. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1201–1204.
- [109] J. Pauluhn, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2010**, *57*, 78–89.
- [110] J. Ragot, Joint CASG-Nano and ENPRA Workshop on Early Harvest of Research Results on Nanosafety, Ispra (Italien), **2010**.