(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. August 2011 (25.08.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/101300 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 37/03 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052086

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2011 (14.02.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 008 173.6
16. Februar 2010 (16.02.2010) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HOCKE, Heiko** [DE/DE]; Morsbroicher Str. 40, 51375 Leverkusen (DE). **WEBER, Ralph** [DE/DE]; Mittelstr. 36, 42799 Leichlingen (DE). **SCHLÜTER, Oliver Felix-Karl** [DE/DE]; Romberg 28, 51381 Leverkusen (DE). **MICHELE, Volker** [DE/DE]; Augustastr. 13, 51065 Köln (DE). **MLECZKO, Leslaw** [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

WO 2011/101300 A2

(54) Title: PRODUCTION OF CARBON NANOTUBES

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON KOHLENSTOFFNANORÖHRCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel method for producing catalysts for the production of carbon nanotubes in agglomerated form, said catalysts being characterized by a low apparent density. The invention likewise relates to the catalysts, to the use thereof for producing carbon nanotubes in high catalyst-specific yields, and to the carbon nanotubes that are produced using said method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen in agglomerierter Form, die durch eine niedrige Schüttdichte gekennzeichnet sind. Die Katalysatoren, ihr Einsatz zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen in hohen katalysatorspezifischen Ausbeuten und die über dieses Verfahren hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen in agglomerierter Form, welche durch eine niedrige Schüttdichte gekennzeichnet sind. Die Katalysatoren, ihr Einsatz zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen in hohen katalysatorspezifischen Ausbeuten und die über dieses Verfahren hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen mit niedriger Schüttdichte sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Unter Kohlenstoffnanoröhrchen werden nach dem Stand der Technik hauptsächlich zylinderförmige Kohlenstoffröhren mit einem Durchmesser von 3 bis 100 nm verstanden und einer Länge, die ein Vielfaches des Durchmessers beträgt. Diese Röhrchen bestehen aus einer oder mehreren Lagen geordneter Kohlenstoffatome und weisen einen in der Morphologie unterschiedlichen Kern auf. Diese Kohlenstoffnanoröhrchen werden beispielsweise auch als „carbon fibrils“ oder „hollow carbon fibres“ bezeichnet.

In der Fachliteratur sind Kohlenstoffnanoröhrchen seit langem bekannt. Obwohl Iijima (Publikation: S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) allgemein als Entdecker der Kohlenstoffnanoröhrchen bezeichnet wird, sind diese Materialien, insbesondere faserförmige Graphitmaterialien mit mehreren Graphitschichten, schon seit den 70er bzw. frühen 80er Jahren bekannt. Tates und Baker (GB 1469930A1, 1977 und EP 56004 A2) beschrieben erstmals die Abscheidung von sehr feinem faserförmigen Kohlenstoff aus der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Allerdings werden die auf Basis kurzkettiger Kohlenwasserstoffe hergestellten Kohlenstofffilamente nicht näher in Bezug auf ihren Durchmesser charakterisiert.

Übliche Strukturen dieser Kohlenstoffnanoröhrchen sind solche vom Zylinder Typ. Bei den zylindrischen Strukturen unterscheidet man zwischen den einwandigen (Mono)-Kohlenstoffnanoröhrchen (Single-Wall Carbon Nanotubes, SWCNT) und den mehrwandigen zylindrischen Kohlenstoffnanoröhrchen (Multi-Wall Carbon Nanotubes, MWCNT). Gängige Verfahren zu ihrer Herstellung sind z.B. Lichtbogenverfahren (arc discharge), Laser Ablation (laser ablation), Chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CVD process) und Katalytisch Chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CCVD process).

Aus Iijima, Nature 354, 1991, 56-8 ist die Bildung von Kohlenstoffröhrchen im Lichtbogenverfahren bekannt, die aus zwei oder mehr Graphenlagen bestehen und zu einem

nahtlos geschlossen Zylinder aufgerollt und ineinander geschachtelt sind. Abhängig vom Aufrollvektor sind chirale und achirale Anordnungen der Kohlenstoffatome im Verhältnis zu der Längsachse der Kohlenstofffaser möglich.

Außerdem sind Kohlenstoffnanoröhrchen beschrieben, die eine sogenannte Fischgräten-Morphologie (J.W. Geus, EP Applikation 198,558) und wieder andere, die eine Bambus-artige Struktur (Z. Ren, US 6,911,260 B2) aufweisen.

Strukturen von Kohlenstoffröhrchen, bei denen eine einzelne zusammenhängende Graphenlage (sogenannter scroll type) oder unterbrochene Graphenlage (sogenannter onion type) die Basis für den Aufbau der Nanoröhre ist, wurden erstmals von Bacon et al., J. Appl. Phys. 34, 1960, 283-90, beschrieben. Die Struktur wird als Scroll Type bezeichnet. Später wurden entsprechende Strukturen auch von Zhou et al., Science, 263, 1994, 1744-47 und von Lavin et al., Carbon 40, 2002, 1123-30 gefunden.

Ein weiterer Typ von Scroll-Strukturen wurde vor kurzem in der Patentanmeldung WO 2009/036877 A2 beschrieben. Diese CNT-Strukturen bestehen aus mehreren Graphenlagen, die zu einem Stapel zusammengefasst und aufgerollt vorliegen (Multiscroll Type). Die einzelnen Graphen- bzw. Graphitschichten in diesen Kohlenstoffnanoröhrchen im Querschnitt gesehen verlaufen durchgehend vom Zentrum der CNT bis zum äußeren Rand ohne Unterbrechung.

Alle oben beschriebenen Strukturen von Kohlenstoffnanoröhrchen sind im Sinne der Erfindung im weiteren einfach als Kohlenstoffnanoröhrchen, Carbon Nanotubes bzw. CNT oder MWCNT (mehrwandige – multi wall – CNT) zusammengefasst.

Die heute bekannten Methoden zur Herstellung von Carbon Nanotubes umfassen Lichtbogen-, Laserablations- und katalytische Verfahren. Bei vielen dieser Verfahren werden Ruß, amorpher Kohlenstoff und Fasern mit hohem Durchmesser als Nebenprodukte gebildet.

Bei den katalytischen Verfahren kann zwischen der Abscheidung an z.B. geträgerten Katalysatorpartikeln und der Abscheidung an in-situ gebildeten Metallzentren mit Durchmessern im Nanometerbereich (sogenannte Flow-Verfahren) unterschieden werden.

Bei der Herstellung über die katalytische Abscheidung von Kohlenstoff aus bei Reaktionsbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffen (im folgenden CCVD; Catalytic Chemical Vapour Deposition) werden als mögliche Kohlenstoffspender Acetylen, Methan, Ethan, Ethylen, Butan, Buten, Butadien, Benzol und weitere, Kohlenstoff enthaltende Edukte genannt. Bevorzugt werden daher CNTs erhältlich aus katalytischen Verfahren eingesetzt.

Im folgenden wird der Stand der Technik bezüglich katalytischer Verfahren zur Kohlenstoffnanoröhrchen - Herstellung zusammengefasst.

Die Katalysatoren beinhalten in der Regel Metalle, Metalloxide oder zersetzbare bzw. reduzierbare Metallkomponenten. Beispielsweise sind im Stand der Technik als Metalle für den Katalysator Fe, Mo, Ni, V, Mn, Sn, Co, Cu und weitere Nebengruppenelemente genannt. Die einzelnen Metalle haben meist zwar eine Tendenz, die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen zu unterstützen, allerdings werden laut Stand der Technik hohe Ausbeuten und geringe Anteile amorpher Kohlenstoffe vorteilhaft mit solchen Metallkatalysatoren erreicht, die auf einer Kombination der oben genannten Metalle basieren.

Heterogene Metallkatalysatoren können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. Hier ist z.B. die Auffällung auf Trägermaterialien, die Imprägnierung von Trägermaterialien, die Cofällung der katalytisch aktiven Substanzen in Anwesenheit eines Trägers, die Cofällung der katalytisch aktiven Metallverbindungen zusammen mit dem Trägermaterial oder die Cofällung der katalytisch aktiven Metallverbindungen zusammen mit einer inerten Komponente zu nennen.

Wie der WO 2006/050903 A2 entnommen werden kann, hängt die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen und die Eigenschaften der gebildeten Röhren dabei in komplexer Weise von der als Katalysator verwendeten Metallkomponente oder einer Kombination mehrerer Metallkomponenten, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysatorträgermaterial und der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Träger, dem Eduktgas und -partialdruck, einer Beimischung von Wasserstoff oder weiteren Gasen, der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit bzw. dem verwendeten Reaktor ab.

Dem Stand der Technik kann auch entnommen werden, dass besonders vorteilhafte Katalysatorsysteme zur Herstellung von CNTs auf Kombinationen von Metallen oder Metallverbindungen basieren, die zwei oder mehr Elemente aus der Reihe Fe, Co, Mn, Mo und Ni enthalten. Hierzu sei ebenfalls beispielhaft auf die WO 2006/050903 A2 und auf die dort zitierte Literatur verwiesen.

Aus dieser Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen, insbesondere solcher mit einem Durchmesser von 3 - 150 nm und einem Aspektverhältnis Länge zu Durchmesser (L:D) > 100 durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an einem heterogenen Katalysator der Mn, Co, bevorzugt auch Molybdän, sowie ein inertes Material enthält, bekannt. Es werden sowohl Träger- als auch Vollkatalysatoren beschrieben, die

mittels aller der oben genannten Verfahren hergestellt werden und mit oder ohne Vorbehandlung eingesetzt werden können. In den Beispielen werden die Katalysatoren unter Luft (d.h. oxidativ) bei Temperaturen von 400 °C – 450 °C kalziniert.

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Durchmessern kleiner 100 nm wurde erstmals in der EP 205 556 B1 beschrieben. Für die Herstellung werden hier leichte (d. h. kurz- und mittelkettige aliphatische oder ein- oder zweikernige aromatische) Kohlenwasserstoffe und ein auf Eisen basierender Katalysator eingesetzt, an dem Kohlenstoffträgerverbindungen bei einer Temperatur oberhalb von 800 °C - 900 °C zersetzt werden.

Die WO 86/03455 A1 beschreibt die Herstellung von Kohlenstofffilamenten, die eine zylindrische Struktur mit einem konstanten Durchmesser von 3.5 nm bis 70 nm, einem Aspektverhältnis (Verhältnis von Länge zu Durchmesser) von größer 100 und einer Kernregion aufweisen sollen. Diese Fibrillen bestehen aus vielen, durchgängigen Lagen geordneter Kohlenstoffatome, die konzentrisch um die zylindrische Achse der Fibrillen angeordnet sind. Als mögliche Katalysatoren werden ganz allgemein „geeignete metall-haltige Partikel“ genannt, jedoch werden in den Ausführungsbeispielen nur verschiedene Eisenkatalysatoren aufgeführt, die beispielsweise durch Imprägnierung verschiedener Aluminiumoxide mit Eisensalzen in wässriger Lösung erhalten werden. Verschiedene Methoden zur Vorbehandlung werden beschrieben. Die reduktive Kalzinierung eines auf Aluminiumoxid geträgerten Eisenkatalysators bei Temperaturen bis 1100°C zur Aktivierung des CNT-Wachstum aus Benzol wird beschrieben. Bei geträgerten Katalysatoren bildet sich jedoch während einer Kalzinierung keine katalytisch aktive Spinellstruktur enthaltend katalytisch aktive Metallbestandteile aus. Zwar kann es sich bei dem nicht katalytisch aktiven Träger um eine Schichtstruktur (LDH = Layered doubled hydroxide - Struktur) oder um eine Spinellstruktur handeln, diese ist jedoch nicht mit einer katalytisch aktiven Komponente (Fe, Co, Ni) verbunden. Dies bedeutet, dass keine M(II) / M(III) -Metallionen im Träger gegen katalytisch aktive Fe-, Co- oder Ni-Ionen ausgetauscht sind. Bei geträgerten Katalysatoren liegen die katalytisch aktiven Zentren in Clustern neben den nicht aktiven LDH- bzw. Spinellstrukturen vor. Allenfalls eine kleine Co-Menge (Fe, Ni) (< 5%) ist mit dem Al verbunden (Interface). Hohe Reduktionstemperaturen, inbesondere in Wasserstoff, beschleunigen daher nur die Sinterung der geträgerten Co-Cluster (Fe, Ni Cluster), was zu dickeren CNT führt und zu einer weiter verringerten Aktivität, sofern die Co-Clustergröße (Fe, Ni) die maximal zur CNT-Synthese geeignete Größe übersteigt.

So offenbart die WO 86/003455 A1, dass die dort beschriebenen geträgerten Katalysatoren trotz einer Wasserstoffvorbehandlung bei 900 °C nicht oder nur wenig aktiv sind. Bei geträgerten Katalysatoren verläuft der Zerfall der Katalysatorpartikel durch das Aufwachsen deutlich unterschiedlich von dem Aufwachsen an Vollkatalysatoren ab, so dass die dortige Offenbarung keine Lehre für die weitere Optimierung von Vollkatalysatoren bereitstellt.

Moy et al. (US 7,198,772 B2 und US 5,726,116 B2) berichten erstmals über unterschiedliche Fibrilagglomeratmorphologien. Sie unterscheiden dabei 3 unterschiedliche Morphologien, die Vogelneststruktur (BN = Bird's Nest), die gekämmte Garn Struktur (CY) und die offene Netzstruktur (ON). Bei der Vogelneststruktur (BN) sind die Fibrilen zufällig verknäult in einer Form so angeordnet, dass ein Ball aus miteinander verschlungenen Fibrilen gebildet wird, der dem Aufbau eines Vogelnestes gleicht. Die Garnstruktur (CY = Combed Yarn) besteht aus Bündeln von Carbon Nanotubes, die größtenteils dieselbe relative Orientierung haben. Die offene Netzstruktur (ON) wird durch Fibrilagglomerate gebildet, bei denen die Fibrilen lose miteinander verwoben sind. Die Agglomerate gebildet aus CY- und ON-Strukturen sollen leichter dispergierbar sein als die der BN-Struktur, d.h. die einzelnen CNT lassen sich besser aus dem Agglomerat heraus lösen und verteilen. Dies soll Vorteile z.B. bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen aufweisen. Besonders bevorzugt unter diesem Aspekt soll die CY-Struktur sein.

Moy et al. führen ebenfalls aus, dass die makroskopische Morphologie der Aggregate nur durch die Wahl des Katalysatorträgermaterials bestimmt wird. Allgemein ergeben Katalysatoren hergestellt aus sphärischen Trägermaterialien später Fibrilagglomerate mit einer Vogelneststruktur, während Aggregate mit CY- oder ON-Strukturen nur gebildet werden, wenn das Trägermaterial eine oder mehrere einfach spaltbare planare Oberflächen aufweist. Bevorzugt sind solche Trägermaterialien wie gamma-Alumina oder Magnesia, die aus tafelförmigen, prismen- oder blättchenartigen Kristallen aufgebaut sind. Beispielhaft werden Katalysatoren mit Eisen als Aktivmetall genannt, die mit Aluminiumoxid (H705® der Fa. ALCOA) oder Magnesiumoxid von der Fa. Martin Marietta Magnesia Specialties, LLC als Trägermaterial, CY- bzw. ON-Agglomeratstrukturen bei der Fibrilsynthese bilden. Im Gegensatz dazu führt die Verwendung von Aluminiumoxid Oxide C der Fa. Degussa als Trägermaterial zu Fibrilagglomeraten mit BN-Struktur.

Diese beschriebenen Katalysatoren werden durch Imprägnierung bzw. Auffällung des Aktivmetalles auf den festen Träger hergestellt, d.h. das Aktivmetall befindet sich auf der Oberfläche eines vorgegebenen Trägermaterials. Häufig liegt der Trägerpartikel nach der

Reaktion zumindest teilweise noch unverändert vor.

Wegen ihrer höheren Aktivität sind jedoch Vollkatalysatoren für die großtechnische Durchführung der CNT–Synthese interessant. Während sich nämlich bei geträgerten Katalysatorsystemen das Aktivmetall nur auf der Oberfläche einer (inerten) Trägersubstanz befindet, ist bei den kogefällten sphärischen Mischoxiden das katalytische Aktivmetall überall homogen mit den anderen Metalloxiden innerhalb des Katalysatorpartikels verteilt. Die katalytisch nicht aktiven Metalloxide fungieren hierbei als Bindemittel und Abstandshalter. Im Idealfall wird dieser Katalysator während der Reaktion komplett aufgesprengt und alle aktiven Metallzentren werden für die Reaktion zugänglich. Der ursprüngliche Katalysatorpartikel wird dabei vollständig zerstört. Einige dieser Mischoxidkatalysatoren wurden ebenfalls für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen eingesetzt.

In den bereits oben genannten Offenbarungen untersuchen Moy et al. ebenfalls cogefällte Katalysatoren auf Basis Eisen-, Molybdän- und Aluminiumoxid für die Synthese von Carbon Nanotubes. Solche Mischoxidkatalysatoren zeichnen sich in der Regel durch eine gegenüber geträgerten Katalysatoren gesteigerten Effizienz aus, da die Beladung an Aktivmetall höher sein kann. In allen Fällen zeigten die aus diesen Mischoxidkatalysatoren synthetisierten CNT-Agglomerate eine Vogelneststruktur (BN).

In der WO 2009/036877 A2 werden von Meyer et al. Kohlenstoffanoröhrchenpulver aufweisend Kohlenstoffnanoröhrchen, die eine rollenförmige Struktur aufweisen, offenbart. Die hierfür eingesetzten Katalysatoren sind in einer bevorzugten Ausführungsform mittels Cofällung der katalytisch aktiven Metallverbindungen Co und Mn zusammen mit mindestens einer weiteren Komponente, hergestellt. Für die Konditionierung des Katalysators wird sowohl im Text als auch in den Beispielen die Konditionierung in oxidativer Atmosphäre vorgeschlagen.

Eine noch unbeantwortete Frage aus dem Stand der Technik lautet, wie bei der Verwendung cogefällter Katalysatoren die Agglomeratmorphologie auf einfache Weise eingestellt werden kann.

Des weiteren ist den aus dem beschriebenen Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Herstellung und Behandlung cogefällter Katalysatoren gemein, dass sie Katalysatoren liefern, die durch ihren hohen Aktivanteil CNT–Agglomerate mit einer hohen Schüttdichte liefern.

In der zum Zeitpunkt dieser Anmeldung noch nicht veröffentlichten DE 102009038464 werden ein Verfahren zur Herstellung von Agglomerat Bündeln von Kohlenstoffnanoröhrchen

in Form von miteinander verschlungenen gebauschten Garnen aus Kohlenstoffnanoröhrchen und hieraus resulierende Kohlenstoffnanoröhrchen-Agglomerate beschrieben. Es wird offenbart, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen-Agglomerate bevorzugt eine Schüttdichte gemäß EN ISO 60 von besonders bevorzugt 50 bis 150 kg/m³ aufweisen. Die Synthese erfolgt an oxidativ kalzinierten Katalysatoren (Beispiele), die erhaltenen Ausbeuten sind jedoch noch nicht befriedigend.

Da Ausbeute A [in g (CNT) / g (Kat)] und Schüttdichte S (in g / L oder kg / m³) der CNT beide Eigenschaften des Katalysators sind, eignet sich das Verhältnis von Ausbeute zu Schüttdichte² als Parameter zur Beschreibung der Katalysatorqualität (Q):

$Q = A / S^2 * 1000$ ($g*L^2/g^3$)

Da die Qualität eines Katalysators für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen durch hohe Ausbeute und möglichst niedrige Schüttdichte beschrieben werden kann, sind für Q möglichst hohe Werte interessant.

Die Katalysatoren aus dem Stand der Technik liefern CNT mit Werten für Q im Bereich 2 – 3 $g*L^2/g^3$. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen zur Verfügung zu stellen, welches cogefällte Katalysatoren einsetzt, die die oben genannten Nachteile des Stands der Technik überwinden, insbesondere die mit einer hohen Aktivität, d.h. einer hohen Ausbeute, häufig gekoppelte hohe Schüttdichte des Produktes.

Die Aktivität bzw. die – (katalysator)spezifische – Ausbeute A eines Katalysators ist im Sinne der vorliegenden Erfindung definiert als A = Masse CNT-Produkt (g) / Trockenmasse Katalysator (g).

Weitere zu lösende Aufgaben der Erfindung, wie z.B. die Bereitstellung eines möglichst wirtschaftlichen Herstellverfahrens, erschließen sich dem Fachmann aus der weiteren Beschreibung.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass cogefällte Metallkatalysatoren, deren Herstellungsverfahren einen Reduktionsschritt umfasst, und ihre Verwendung zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen, die beschriebenen Mängel des Stands der Technik zu lösen vermag.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren, umfassend einen Reduktionsschritt, zur Herstellung von cogefällten Katalysatoren, welche eingesetzt werden können zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie in Agglomeraten

mit niedrigen Schüttdichten, in hoher Ausbeute und in hoher Reinheit anfallen.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach diesem Verfahren umfassend einen Reduktionsschritt hergestellten cogefällten Katalysatoren, und ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen, in welchem die erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzt werden, sowie die über dieses CNT-Herstellungsverfahren in hohen Ausbeuten hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen mit niedrigen Schüttdichten und in hoher Reinheit.

Die unter Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen weisen eine Schüttdichte von maximal 130 g/L, vorzugsweise kleiner als 120 g/L und/oder kleiner als 110 g/L, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 g/L und ganz besonders bevorzugt kleiner als 90 g/L auf. Die minimal einzustellende Schüttdichte ist technisch bedingt, sie liegt etwa bei 20 g/L oder 30 g/L. Die Schüttdichte wird bestimmt gemäß EN ISO 60.

Die Kohlenstoffnanoröhrchen weisen eine Reinheit von > 90 Gew.-%, bevorzugt eine Reinheit von > 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von > 97 Gew.-% auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform lassen sich mit Hilfe der behandelten Katalysatoren Kohlenstoffnanoröhrchen in einem Verhältnis von Q = Ausbeute / Schüttdichte^2 *1000 von > 3 g*L^2/g^3, besonders bevorzugt von > 3,5 g*L^2/g^3 und > 4,5 g*L^2/g^3 und insbesondere bevorzugt von > 5 g*L^2/g^3 oder von > 6 g*L^2/g^3 und ganz besonders bevorzugt von > 7 g*L^2/g^3 herstellen. In besonderen Ausführungsformen können sogar CNT in einem Verhältnis Q > 8, 9, 10, 11 oder 12 g*L^2/g^3 hergestellt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen zum größten Teil um mehrwandige CNT (MWCNT) und / oder um Multiscroll-CNT.

Die Kohlenstoffnanoröhrchen weisen bevorzugt einen Durchmesser von 3 bis 100 nm und einem Länge zu Durchmesser-Verhältnis von mindestens 5 auf.

Die eingesetzten Katalysatoren werden durch Cofällung hergestellt. Geeignete Ausgangsprodukte und Verfahren sind beispielsweise in der WO 2007/093337 A2 (Seite 3 – 7) und in der EP 181259 (S. 7/8) beschrieben.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Katalysatorherstellung gibt die folgende Beschreibung wieder:

Die zur Cofällung eingesetzten Metallprecursor werden so ausgewählt, dass sich bei der Herstellung durch Fällung neben Schichtstrukturen (im weiteren genannt „LDH“ als Abkürzung für „Layered double hydroxides“) insbesondere durch Kalzinieren Spinelle bilden können. LDH haben die allgemeine Struktur $[M(II)^{2+}_{(1-x)}\ M(III)^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}\ [A^{m-}_{x/m}]^{x-} *n(H_2O)$, mit M = Metall und A = Anion, bspw. Carbonat oder Nitrat, für reine Phasen gilt $0,2 \leq x \leq 0,33$, es sind auch Mischphasen möglich mit $0,1 \leq x \leq 0,5$; n liegt zwischen 0,5 und 4, m ergibt sich aus der Ladung des Anions, ein Beispiel für eine reine Phase ist Hydrotalcit = $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}*4H_2O$. Hier ist M(II)=Mg, M(III)=Al, x=0,25 und n=0,5, wobei 8 Formeleinheiten den genannten Aufbau ergeben. Spinelle lassen sich durch die Zusammensetzung $M(II)M(III)_2O_4$ beschreiben, wobei M(II) zweiwertige Metalle und M(III) dreiwertige Metalle darstellen.

Die Precursoren liegen in einer Metallsalzlösung vor, aus der der Katalysator gefällt wird. Diese enthält in gelöster Form mindestens ein Metall, welches die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen katalysiert. Geeignete katalytisch aktive Metalle sind beispielsweise alle Übergangsmetalle. Beispiele für besonders geeignete katalytisch aktive Metalle sind Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn und Mo. Ganz besonders geeignete katalytisch aktive Metalle sind Co, Mn und Mo. Des Weiteren enthält die Metallsalzlösung mindestens eine weitere Metallkomponente, die entweder in weiteren Schritten der Katalysatorbehandlung ein Trägermaterial formt oder zusammen mit den Übergangsmetallen eine katalytisch aktive Mischverbindung bildet.

Besonders geeignete zweiwertige Metalle sind Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Zn(II) und Cu(II). Beispiele für besonders geeignete dreiwertige Metalle sind Al(III), Mn(III), Co(III), Ni(III), Fe(III), V(III), Cr(III), Mo(III) und Selten-Erdmetalle.

Es können verschiedene Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, sofern diese im verwendeten Lösungsmittel löslich sind, d.h. im Falle der Cofällung auch gemeinsam gefällt werden können. Beispiele für diese Ausgangsverbindungen sind Acetate, Nitrate, Chloride und weitere lösliche Verbindungen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind kurzkettige (C1 bis C6) Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol oder Butanol und Wasser sowie Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt sind wässerige Syntheserouten.

Die Fällung kann z.B. durch eine Änderung der Temperatur, der Konzentration (auch durch Verdampfen des Lösungsmittels), durch eine Änderung des pH-Wertes und/oder durch die Zugabe eines Fällungsagenzes oder Kombinationen daraus herbeigeführt werden.

Beispiele für geeignete Fällungsagenzien sind Lösungen von Ammoniumcarbonat, Ammonium-hydroxid, Harnstoff, Alkali- bzw. Erdalkalicarbonaten und Alkali- bzw. Erdalkali–hydroxiden in den vorstehend genannten Lösungsmitteln.

Die Fällung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Für die kontinuierliche Fällung werden Metallsalzlösung und gegebenenfalls das Fällungsreagenz und weitere Komponenten mittels Förderapparaten in einem Mischorgan mit hoher Mischintensität vermischt. Bevorzugt werden statische Mischer, Y-Mischer, Multilaminationsmischer, Ventilmischer, Mikromischer, (Zweistoff)-Düsenmischer und weitere dem Fachmann bekannte ähnliche Mischer eingesetzt.

Zur Verbesserung des Fällverhaltens und zur Oberflächenmodifikation der hergestellten Feststoffe können oberflächenaktive Substanzen (z.B. ionische oder nicht-ionische Tenside oder Carbonsäuren) zugegeben werden.

Vorteilhaft und daher bevorzugt ist eine Cofällung der den Katalysator bildenden Komponenten, insbesondere aus wässriger Lösung, z.B. unter Zugabe von Ammoniumcarbonat, Ammonium-hydroxid, Harnstoff, Alkalicarbonaten und -hydroxiden als Fällungsreagenz.

In einer Ausführungsform wird die kontinuierliche Cofällung der katalytisch aktiven Metallverbindungen zusammen mit mindestens einer weiteren Komponente durchgeführt, die in weiteren Schritten der Katalysatorbehandlung entweder ein Trägermaterial oder eine katalytisch aktive Mischverbindung formt. Als Beispiele für derartige weitere Komponenten seien Al, Mg, Si, Zr, Ti, usw. bzw. dem Fachmann bekannte gängige Mischmetalloxid-bildende Elemente genannt. Der Gehalt der weiteren Komponenten kann zwischen 1 und 99 Gew.-% bezogen auf die gesamte Katalysatormasse liegen. Bevorzugt besitzen die erfindungsgemäßen Katalysatoren einen Anteil an weiteren Komponenten von 5-95 Gew.-%.

Der in Form eines Feststoffs anfallende Katalysator kann nach dem Fachmann bekannten Methoden wie z.B. Filtrieren, Zentrifugieren, Eindampfen und Einengen von den Eduktlösungen getrennt werden. Bevorzugt sind die Zentrifugation und die Filtration. Der erhaltene Feststoff kann weiter gewaschen oder direkt, wie erhalten, weiter eingesetzt werden. Für eine verbesserte Handhabbarkeit des erhaltenen Katalysators kann dieser getrocknet werden.

Eine bevorzugte Übergangsmetallkombination basiert auf den Komponenten Mangan und Cobalt, ggf. unter Zugabe von Molybdän. Zusätzlich zu diesen Komponenten kann die Zugabe

von einer oder mehreren Metallkomponenten erfolgen. Beispiele für letztere sind alle Übergangsmetalle, bevorzugt auf den Elementen Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn basierende Metallkomponenten.

Der so erhaltene, noch unbehandelte Katalysator enthält bevorzugt 2-98 mol-% Mn und 2-98 mol-% Co bezogen auf den Gehalt aktiver Komponenten in metallischer Form. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 10-90 mol-% Mn und 10-90 mol-% Co, besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 25-75 mol-% Mn und 25-75 mol-% Co. Die Summe der Anteile von Mn und Co, bzw. Mn, Co und Mo ergibt dabei nicht zwangsläufig 100 mol-%, insofern weitere Elemente wie oben genannt zugegeben werden. Bevorzugt ist eine Zugabe von 0,2-50,0 mol-% von einer oder mehreren weiteren Metallkomponenten. Bspw. kann Mo im Bereich von 0-10 mol-% Molybdän zugegeben werden.

Insbesondere bevorzugt sind Katalysatoren, die ähnliche Massenanteile Mn und Co aufweisen. Bevorzugt ist ein Verhältnis Mn/Co von 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5.

Eine andere bevorzugte Ausführung des Katalysators enthält bevorzugt 2-98 mol-% Fe und 2-98 mol.-% Mo bezogen auf den Gehalt aktiver Komponenten in metallischer Form. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 5-90 mol-% Fe und 2-90 mol-% Mo, besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 7-80 mol-% Fe und 2-75 mol-% Mo. Die Summe der Anteile von Fe und Mo ergibt dabei nicht zwangsläufig 100 mol- %, insofern weitere Elemente wie oben genannt zugegeben werden. Bevorzugt ist eine Zugabe von 0,2-50 mol-% von einer oder mehreren weiteren Metallkomponenten. Die durch die Cofällung hergestellten Mischkatalysatoren werden erfindungsgemäß reduziert (Reduktionsschritt, reduktive Kalzinierung).

Die Reduktion (reduktive Kalzinierung) erfolgt bevorzugt in einem Temperaturbereich von 200 – 1000 °C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 400 - 900 °C und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 700 - 850 °C. Ein weiterer bevorzugter Temperaturbereich für den Reduktionsschritt ist von 400 - 950 °C, ganz besonders bevorzugt von 680 – 900 °C und insbesondere ein Bereich von 700 – 880 °C.

Die Reduktionsdauer ist abhängig von dem gewählten Temperaturbereich. Bevorzugt ist eine Reduktionsdauer in einem Bereich von t = 0,10 – 6,00 h, insbesondere 0,15 – 4,00 h und ganz besonders von 0,20 – 2,00 h.

Als Reduktionsgas wird Wasserstoff (H_2) verwendet. Dieser kann in reiner Form (100 Vol.-% H_2) oder in Mischung mit Inertgasen eingesetzt werden, beispielsweise in einem Konzentrationsbereich von 5 Vol.-% bis 50 Vol.-% H_2, oder > 50 Vol.-% H_2, besonders

bevorzugt > 80 Vol.-% H_2. Als Inertgas kann beispielsweise Stickstoff oder Argon verwendet werden, bevorzugt Stickstoff.

Als Reduktionsgas können weiterhin alle reduzierenden, aber nicht Kohlenstoff-haltigen Verbindungen eingesetzt werden, die unter Reduktionsbedingungen gasförmig sind. Beispielsweise können hier Ammoniak, Hydrazine oder Borane genannt werden.

Das Reduktionsgas enthält keine wesentlichen Bestandteile an Kohlenwasserstoffen (< 10 Vol.-%, insbesondere < 5 Vol.-%).

Die Reduktion kann bei Drücken von 20 mbar bis 40 bar, bevorzugt 1 – 20 bar, besonders bevorzugt 1 – 4 bar durchgeführt werden. Ebenfalls bevorzugt ist ein Bereich von 100 mbar bis Normaldruck (ca. 1 atm oder 1013 mbar).

In einer weiteren Ausführungsform des Reduktionsschritts wird der Katalysator durch das Abgas aus der CNT-Synthese reduziert, gegebenenfalls unter Aufheizung auf die gewünschte Temperatur. Dies kann sowohl räumlich getrennt, z.B. in einem weiteren, von der CNT Synthese abgetrennten Reaktor, oder im Reaktor der CNT-Synthese erfolgen.

In einer möglichen Ausführungsform wird der cogefällte Mischkatalysator vor dem Reduktionsschritt oxidativ kalziniert. Der Kalzinierungsschritt bewirkt ein Entfernen des Nitrat sowie ein Ausbilden der Oxide und einer Phasenstruktur, die druck- und temperaturabhängig ist. Bevorzugt wird eine oxidative Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 200 °C und 1000 °C, besonders bevorzugt 300 °C – 1000 °C, bei Drücken von 20 mbar bis 40 bar, bei Unterdruck, bei Überdruck oder insbesondere bei Normaldruck durchgeführt. Die oxidative Kalzinierung kann in Luft (entsprechend etwa 20 Vol.-% O_2 in N_2), in reinem Sauerstoff, in mit Inertgasen verdünnter Luft oder verdünntem Sauerstoff durchgeführt werden. Möglich sind auch Sauerstoff-haltige, bei den entsprechenden Bedingungen reduzierbare Verbindungen wie z.B. Stickoxide, Peroxide, Halogenoxide, Wasser und dergleichen mehr.

In einer anderen möglichen Ausführungsform wird der Katalysator vor dem Reduktionsschritt in Inertgas (Stickstoff, Edelgase, CO_2, besonders bevorzugt N_2 und Argon, ganz besonders bevorzugt N_2) kalziniert. Bevorzugt wird diese Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 200 °C und 1000 °C, besonders bevorzugt 400 °C – 900 °C, ganz besonders bevorzugt bei 700 – 850 °C und bei Drücken von 20 mbar bis 40 bar, bei Unterdruck, bei Überdruck oder insbesondere bei Normaldruck, durchgeführt.

In einer weiteren möglichen Ausführungsform wird vor dem Reduktionsschritt eine

Kombination von oxidativer, inerter und reduktiver Kalzinierung durchgeführt zur Verringerung der Sinterung von Cobalt und Einstellen der Phase bei höheren Temperaturen. Dabei können die für die einzelnen Schritte oben genannten Bedingungen eingestellt werden.

In einer beispielhaften Ausführungsform wird der Katalysator bei ca. 700 °C in H_2 reduziert. Diese Temperatur ist für eine Reduktion des Cobaltoxids ausreichend. Anschließend wird der reduzierte Katalysator passiviert und dann in Stickstoff bei höheren Temperaturen, beispielsweise bei ca. 850 °C auf Temperatur gehalten (getempert). Die Passivierung (Überziehen des elementaren Co mit einer dünnen Oxidschicht) schützt das Co vor Versinterung bei der anschließenden Temperung, da die Oxidschicht die Beweglichkeit der Co-Partikel vermindert. Die Temperung dient der besseren Strukturierung der Inertkomponente oder dem Einstellen einer Kristallitphase (bspw. Umwandlung gamma- zu theta-Aluminium).

In einer weiteren möglichen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator nach dem Reduktionsschritt wieder mit einer dünnen Oxidschicht, z.B. mit Sauerstoffgas bzw. einem Sauerstoff-enthaltenden Gas oder Gasgemisch passiviert. Dies ermöglicht eine stabile Handhabung (Transport, Abfüllaktionen, etc.) an Luft, was in Langzeitversuchen nachgewiesen werden konnte. Diese Passivierung erfolgt bevorzugt durch Überleiten eines bis zu 5 Vol.-% Sauerstoff, bevorzugt 0,001- 5,000 Vol.-% Sauerstoff enthaltenen Gases oder Gasgemisches bei Raumtemperatur für mindestens 10 min., beispielsweise etwa oder mindestens 15 min. und anschließender schrittweisen Erhöhung des Sauerstoffanteils im Gasgemisch auf 20 Vol.-% Sauerstoff. Die Zeit bis zur Erhöhung des Sauerstoffanteils auf 20 Vol% kann auch länger gewählt werden, ohne den Katalysator damit zu schädigen. Bevorzugt wird die Temperatur des Katalysators überwacht und ein Aufheizen durch die entstehende Hydrierwärme durch Regeln des Gasstroms verhindert. Die Passivierung kann auch mittels Sauerstoff-haltigen, bei den entsprechenden Bedingungen reduzierbaren Verbindungen wie z.B. Stickoxiden, Peroxiden, Halogenoxiden, Wasser und dergleichen erfolgen. Die Passivierung erfolgt bei Temperaturen < 100 °C, bevorzugt < 50 °C, besonders bevorzugt < 30 °C. Besonders bevorzugt erfolgt die Passivierung mit in Stickstoff verdünnter Luft.

Reduktionsschritt, Kalzinierungs- und Passivierungsschritte erfolgen zweckmäßigerweise in dafür geeigneten Öfen, z.B. Rohr- oder Muffelöfen, oder in einem dafür geeigneten Reaktor. Die Schritte können auch in Wirbelschicht- und Wanderbettreaktoren, sowie Drehrohröfen und in dem für die Herstellung der CNT verwendeten Synthesereaktor erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich in vorteilhafter Weise zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen einsetzen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators.

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen kann in verschiedenen Reaktortypen durchgeführt werden. Beispielhaft seien hier Festbettreaktoren, Rohrreaktoren, Drehrohrreaktoren, Wanderbettreaktoren, Reaktoren mit einem blasenbildenden, turbulenten oder durchstrahlten Wirbelbett, intern oder extern zirkulierende Wirbelbetten genannt. Es ist auch möglich, den Katalysator in einen mit Partikeln gefüllten Reaktor zu geben, der beispielsweise unter die oben genannten Klassen fällt. Diese Partikel können Inertpartikel sein und / oder ganz oder teilweise aus einem weiteren katalytisch aktiven Material bestehen. Diese Partikel können auch Agglomerate von Kohlenstoffnanoröhrchen sein. Das Verfahren lässt sich beispielsweise kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführen, wobei sich kontinuierlich oder diskontinuierlich sowohl auf die Zufuhr des Katalysators als auch die Abfuhr der gebildeten Kohlenstoffnanoröhrchen mit dem verbrauchten Katalysator bezieht.

Als Edukte kommen leichte Kohlenwasserstoffe wie Aliphate und Olefine in Betracht. Es können aber auch Alkohole, Kohlenoxide, insbesondere CO, aromatische Verbindungen mit und ohne Heteroatomen und funktionalisierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Aldehyde oder Ketone eingesetzt werden, solange diese am Katalysator zersetzt werden. Es können auch Gemische der oben genannten Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Geeignet sind insbesondere z.B. Methan, Ethan, Propan, Butan oder höhere Aliphaten, Ethylen, Propylen, Buten, Butadien oder höhere Olefine oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxide oder Alkohole oder Kohlenwasserstoffe mit Heteroatomen. Bevorzugt werden kurz- und mittelkettige aliphatische oder ein- oder zweikernige aromatische Kohlenwasserstoffe sowie cyclische Aliphaten, die auch substituiert sein können, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Aliphaten (C_xH_{2x+2}) und Olefine (C_xH_y) mit einer C-Anzahl x von x =1-4 eingesetzt.

Das Kohlenstoff abgebende Edukt kann gasförmig zugeführt werden oder im Reaktionsraum oder einem geeigneten vorgeschalteten Apparat verdampft werden. Dem Eduktgas kann Wasserstoff oder ein Inertgas, beispielsweise Edelgase oder Stickstoff zugegeben werden. Es ist möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Carbon Nanotubes unter Zugabe eines inerten Gases oder einer Mischung mehrerer inerter Gase mit und ohne Wasserstoff in beliebiger Kombination durchzuführen. Bevorzugt besteht das Reaktionsgas aus Kohlenstoffträger, Wasserstoff und gegebenenfalls aus einer inerten Komponente zur

Einstellung vorteilhafter Reaktandenpartialdrücke. Denkbar ist auch die Zugabe einer in der Reaktion inerten Komponente als interner Standard für die Analyse des Edukt- oder Produktgases oder aber als Detektionshilfe in der Prozessüberwachung.

Die Herstellung kann bei Drücken oberhalb und unterhalb des Atmosphärendrucks erfolgen. Das Verfahren kann bei Drücken von 0,05 bar bis 200 bar durchgeführt werden, bevorzugt sind Drücke von 0,1 bis 100 bar, besonders bevorzugt sind Drücke von 0,2 bis 10 bar. Die Temperatur kann im Temperaturbereich von 300 °C bis 1600 °C variiert werden. Sie muss jedoch so hoch sein, dass die Abscheidung von Kohlenstoff durch Zersetzung mit genügender Geschwindigkeit stattfindet und darf nicht zu einer deutlichen Selbstpyrolyse des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase führen. Dies würde zu einem hohen Anteil von nicht bevorzugtem amorphen Kohlenstoff im resultierenden Material führen. Der vorteilhafte Temperaturbereich liegt zwischen 500 °C und 800 °C. Bevorzugt ist eine Zersetzungstemperatur von 550 °C bis 750 °C.

Der Katalysator kann absatzweise (batch) oder kontinuierlich in den Reaktionsraum gebracht werden.

In einer besonderen Ausführungsform des Herstellverfahrens der Kohlenstoffnanoröhrchen wird der Katalysator in verdünnter Fahrweise (geringerer HC-Anteil) zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen (HC) zu Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet, was bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen noch niedrigere Schüttdichten ermöglicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Kohlenwasserstoffanteil von 30 bis 90 Vol-% verwendet, bevorzugt von 50 bis 90 Vol-%.

Als weitere Gase können Inertgase wie Stickstoff, sowie Gase wie Kohlenstoffmonoxid oder Wasserstoff zugegeben werden.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen auch bei hohen Kalziniertemperaturen eine hohe Oberfläche behalten und damit rasch im CNT-Reaktor anspringen, d.h. keine Aktivierungsphase durchlaufen müssen.

Mit Hilfe des Reduktionsschritts gelingt es weiterhin, Katalysatoren, welche durch hohe Temperaturen in oxidativer Atmosphäre kalziniert und dabei inaktiviert wurden, zu reaktivieren, d.h. mit der Reduktion lässt sich "totgeglühter" Katalysator wieder aktivieren.

Über eine geeignete Einstellung von Reduktions- und oxidativen bzw. inerten Kalzinierungsschritten gelingt es mit dem beschriebenen Verfahren, Katalysatoren für CNT

mit einstellbarer Dicke herzustellen. Dies erlaubt es, die sogenannte Perkolationskurve von Kompositen enthaltend CNT entlang der Massenprozentachse zu verschieben und damit die Leitfähigkeit des Komposits insbesondere im Bereich der Perkolationsschwelle wesentlich genauer einzustellen, als es allein durch den Massenanteil der CNT möglich wäre. Die Perkolationskurve entspricht dabei der Kurve, die sich bei der Auftragung von spezifischem Widerstand eines Komposits in Abhängigkeit zum Füllgrad der Matrix (beispielweise einem Polymer) mit CNT ergibt. Der Widerstand ist bei nicht leitfähigen Matrice in der Regel zunächst sehr hoch. Mit steigendem Füllgrad bilden sich vermehrt Leitpfade aus CNT im Komposit aus. Sobald sich ein durchgehender Leitpfad gebildet hat, sinkt der Widerstand rapide ab (Perkolationsschwelle). Nach Erreichen der Perkolationsschwelle sinkt der Widerstand auch mit stark steigendem Füllgrad nur noch sehr langsam. In einer beispielhaften Ausführungsform gelingt durch gezielte oxidative Vorbehandlung, insbesondere durch hohe oxidative Vorbehandlungstemperaturen, und anschließender (Re-) Aktivierung durch reduktive Kalzinierung eine gezielte Erhöhung der CNT-Durchmesser. Die CNT mit höherem Durchmesser bewirken eine Verschiebung der Perkolationsschwelle hin zu höheren CNT-Masseanteilen im Komposit. Der Effekt kann daher genutzt werden, diese Schwelle genau einzustellen.

In einer weiteren beispielhaften Ausführungsform wurde gefunden, dass die Dicke der aus der CNT-Herstellung resultierenden CNT bei einem erfindungsgemäßen, Co-enthaltenden Katalysator mit steigender reduktiver Kalziniertemperatur zunimmt (möglicherweise durch Sinterung des gebildeten Cobalt). Dadurch lässt sich die Dicke der CNT im Bereich von etwa 10 – 50 nm, insbesondere 10 – 40 nm und besonders 10 – 30 nm und 11 – 20 nm, in einer anderen Ausführungsform in einem Bereich von 16 bis 50 nm einstellen und damit die Perkolationskurve eines CNT-Polymer-Komposits ebenfalls gezielt zu z.B. höheren CNT Gehalten verschieben.

Ebenfalls lässt sich die Breite der Durchmesserverteilung der CNT gezielt einstellen.

Wird zur gezielten Einstellung einer kristallinen Phase, beispielsweise für die Überführung von gamma-Alumina-Phase zu theta-Aluminaphase eine höhere Behandlungstemperatur bzw. eine längere Behandlungszeit benötigt (Temperung), sollte diese Behandlung bei höheren Temperaturen bevorzugt bei inerten Bedingungen durchgeführt, wenn nicht gleichzeitig ein Einfluss auf die Dicke der CNT gewünscht ist.

Es wurde gefunden, dass in einer Ausführungsform eine reduktive Kalzinierung bei ca. 700°C bereits ausreichend schnell ist, um in kurzer Zeit die aktive Komponente zu reduzieren.

Von Vorteil ist zudem, dass das erfindungsgemäße Verfahren im letzten Teilschritt der Katalysatorfertigung durchgeführt wird. Hierdurch ist es möglich, bei Verwendung desselben Katalysatorprecursors durch unterschiedliche Ausführungsformen des Reduktionsschritts gezielt verschiedene Produktqualitäten bei ansonsten identischen CNT-Herstellverfahrensbedingungen zu erhalten. Bei Reduktionstemperaturen >= 800 °C beispielsweise bilden sich bei den hier beschriebenen Katalysatoren bevorzugt garnartige Strukturen bei denen die einzelnen CNT beispielsweise innerhalb makroskopischer Domänen rasenartig dieselbe Vorzugsrichtung aufweisen oder innerhalb von Zöpfen zu bis zu mehreren Hundert umfassenden Einzel-CNT ohne bevorzugte Ausrichtung untereinander vorkommen. Bei Temperaturen im Reduktionsschritt von < 800 °C bilden sich vorzugsweise Agglomerate mit einer sogenannten BN – Struktur. Die Kohlenstoffnanoröhrchen können auch gemischte Strukturen aufweisen. Sie weisen eine Struktur auf, die sich von der Struktur unterscheidet, wie sie mit dem nicht reduzierten Katalysator erhalten wird.

Durch die Erfindung ist es erstmals möglich, CNT-Agglomerate mit niedriger Schüttdichte und hoher Ausbeute (bezogen auf Katalysator) bei gleichzeitig hoher katalysatorspezifischer Aktivität herzustellen.

Ein Vorteil der CNT-Agglomerate mit niedriger Schüttdichte ist die verbesserte Dispergierbarkeit der CNT-Agglomerate, die sich beispielsweise durch vereinfachte Intrusion einer Polymerschmelze und damit verbunden bessere Benetzung der CNT zeigt. Eine verbesserte Dispergierbarkeit verbessert generell die mechanischen, haptischen und optischen Eigenschaften von CNT-Kompositwerkstoffen (Polymere, Beschichtungen und Metalle), da nicht dispergierte Agglomeratreste sowohl Sollbruchstellen bei mechanischer Belastung darstellen als auch eine matte und zernarbte Kompositoberfläche verursachen. Unter anderem lassen sich die so hergestellten CNT-Agglomerate mit niedriger Schüttdichte vereinfacht in thermoplastische Polymere, duroplastische Polymere, Kautschuke, Beschichtungen, niedrig und mittelviskose Medien wie Wasser, Lösungsmittel, Öle, Harze sowie in Metalle einarbeiten. In Dünnschichtanwendungen sind fein verteilte CNT für die Realisierung der dünnen Schicht als auch für gegebenenfalls gewünschte Transparenz zwingend erforderlich. Zudem haben die besseren Dispergiereigenschaften der lockeren CNT-Agglomerate eine verkürzte Einarbeitungszeit sowie eine Reduzierung der Dispergierenergie und -kräfte, z.B. Scherkräfte, zur Folge. Dies ermöglicht die Verarbeitung eines solchen Materials in gegenüber normalen Verarbeitungsbedingungen instabilen Matrice.

Eine gute Dispergierung der CNT bzw. deren Agglomerate bei gleichzeitig hoher CNT

Ausbeute ermöglicht niedrige Katalysatorrestgehalte (<10 Gew.-%, insbesondere <5 Gew.-% und ganz besonders < 3 Gew.-%) im CNT-Produkt. Dies ist vorteilhaft für zahlreiche Einsatzbereiche, z.B. Unterdrückung unerwünschter chemischer Reaktionen in verschiedenen Anwendungen durch die Katalysatorreste wie Polymerabbau oder –zersetzung, Radikalreaktionen in Epoxiden und Polymeren, Säure/ Base Reaktionen usw. Auch ist auf Grund der häufig toxischen Natur der verwendeten Katalysatormetalle eine Verringerung des Anteiles im Produkt wünschenswert.. Die hohe Aktivität der erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren verbessert zudem die Raumzeitausbeute der CNT-Herstellanlage und damit die Ökonomie des Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert Katalysatoren, die sich insbesondere zur Herstellung von CNT-Agglomeraten mit niedriger Schüttdichte (< 90 g/L) und guter Rieselfähigkeit (Fließzahl > 20 mL/s, gemessen mit dem Rieselfähigkeitsgerät von der Firma Karg-Industrietechnik (Code-Nr. 1012.000) Modell PM und einer 15 mm Düse gemäß Norm ISO 6186) in hoher Ausbeute (> 20 g/g, bevorzugt > 30 g/g und ganz besonders bevorzugt > 40 g/g) und hoher Reinheit eignen.

Die so hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen können meist, aufgrund des geringen Katalysatorgehaltes im Endprodukt ohne vorherige Aufarbeitung eingesetzt werden. Gegebenenfalls können die Materialien aufgereinigt werden, z.B. durch chemisches Lösen der Katalysator- und Trägerreste, durch Oxidation der in sehr geringen Mengen gebildeten Anteile amorphen Kohlenstoffs oder durch eine thermische Nachbehandlung in einem Inert- oder Reaktivgas. Es ist möglich die hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen chemisch zu funktionalisieren, um z.B. verbesserte Einbindungen in eine Matrix zu erhalten oder die Oberflächeneigenschaften gezielt an die gewünschte Anwendung anzupassen.

Die erfindungsgemäß erzeugten Kohlenstoffnanoröhrchen eignen sich zur Verwendung als Additive in Polymeren, insbesondere zur mechanischen Verstärkung und zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Die erzeugten Kohlenstoffnanoröhrchen können ferner als Material für die Gas- und Energiespeicherung, zur Färbung und als Flammschutzmittel eingesetzt werden. Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit können die erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen als Elektrodenmaterial oder zur Herstellung von Leiterbahnen und leitfähigen Strukturen eingesetzt werden. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen als Emitter in Displays einzusetzen. Bevorzugt werden die Kohlenstoffnanoröhrchen in Polymer-kompositmaterialien, Keramik- oder Metallkompositmaterialien zur Verbesserung der elektrischen oder Wärme-Leitfähigkeit

und mechanischen Eigenschaften, zur Herstellung von leitfähigen Beschichtungen und Kompositmaterialien, als Farbstoff, in Batterien, Sensoren, Kondensatoren, Displays (z.B. Flat Screen Displays) oder Leuchtmitteln, als Field Effect Transistor, als Speichermedium z.B. für Wasserstoff oder Lithium, in Membranen z.B. für die Reinigung von Gasen, als Katalysator oder als Trägermaterial z.B. für katalytisch aktive Komponenten in chemischen Reaktionen, in Brennstoffzellen, im medizinischen Bereich z.B. als Gerüst zur Wachstumssteuerung von Zellgewebe, im diagnostischen Bereich z.B. als Marker, sowie in der chemischen und physikalischen Analytik (z.B. in Rasterkraftmikroskopen) eingesetzt.

Im Folgenden werden das erfindungsgemäße Verfahren, die erfindungsgemäßen Katalysatoren und Anwendungen anhand einiger Beispiele illustriert, wobei die Beispiele jedoch nicht als Einschränkung des Erfindungsgedankens zu verstehen sind.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines Katalysators (Vergleich)

a) Fällung, Trocknung und Mahlung

Eine Lösung von 0,306 kg $Mg(NO_3)_2*6H_2O$ in Wasser (0,35 Liter) wurde mit einer Lösung von 0,36 kg $Al(NO_3)_3*9H_2O$ in 0,35 l Wasser vermischt. Anschließend wurden 0,17 kg $Mn(NO_3)_2*4H_2O$ und 0,194 kg $Co(NO_3)_2*6H_2O$, jeweils gelöst in 0,5 l Wasser hinzugegeben und die gesamte Mischung unter 30 min Rühren mittels Zugabe von Salpetersäure auf einen pH-Wert von ca. 2 gebracht. Ein Strom dieser Lösung wurde in einem Mischer mit 20,6 Gew.-%iger Natronlauge in einem Verhältnis von 1,9:1 vermischt und die entstehende Suspension in eine Vorlage von 5 l Wasser gegeben. Der pH-Wert der Vorlage wurde durch Steuerung der Natronlaugezugabe auf ca. 10 gehalten.

Der ausgefallene Feststoff wurde von der Suspension abgetrennt und mehrfach gewaschen. Der gewaschene Feststoff wurde dann innerhalb von 16 h in einem Schaufeltrockner getrocknet, wobei die Temperatur des Trockners innerhalb der ersten acht Stunden von Raumtemperatur auf 160 °C erhöht wurde. Danach wurde der Feststoff in einer Labormühle auf eine mittlere Teilchengröße von 50 µm gemahlen und die mittlere Fraktion im Bereich von 30 µm bis 100 µm Teilchengröße entnommen, um die nachfolgende Kalzinierung zu erleichtern, vor allem die Fluidisierung in der Wirbelschicht zu verbessern und eine hohe Ausbeute an Produkt zu erzielen.

b) Oxidative Kalzinierung

Anschließend wurde der Feststoff über 12 Stunden in einem Ofen von 500 °C unter Luftzugang kalziniert und dann über 24 Stunden abgekühlt. Das Katalysatormaterial wurde dann noch 7 Tage lang zur Nachoxidation bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es wurden insgesamt 121,3 g Katalysatormaterial isoliert.

Beispiel 2: Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen (Vergleich)

Der in Beispiel 1 hergestellte Katalysator wurde in einer Wirbelschichtapparatur im Labormaßstab getestet. Hierzu wurde eine definierte Menge an Katalysator in einem von außen durch einen Wärmeträger beheizten Stahlreaktor mit einem inneren Durchmesser von 100 mm vorgelegt. Die Temperatur des Wirbelbettes wurde über eine PID-Regelung des

elektrisch beheizten Wärmeträgers geregelt. Die Temperatur des Wirbelbettes wurde durch ein Thermoelement bestimmt. Eduktgase und inerte Verdünnungsgase wurden über elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler in den Reaktor geleitet.

In den Reaktor wurde zuerst eine CNT-Bettvorlage von ca. 30 cm unexpandierter Höhe eingebracht, um eine gute Durchmischung sicherzustellen. Der Reaktor wurde dann mit Stickstoff inertisiert und auf eine Temperatur von 650 °C aufgeheizt. Sodann wurde eine Menge von 24 g Katalysator 1 gemäß Beispiel 1 eindosiert.

Danach wurde unmittelbar das Eduktgas als Mischung von Ethen und Stickstoff zugeschaltet. Das Volumenverhältnis der Eduktgasmischung betrug Ethen:N_2 = 90:10. Der Gesamtvolumenstrom wurde auf 40 NL·min^{-1} eingestellt. Die Beaufschlagung des Katalysators mit den Eduktgasen erfolgte für einen Zeitraum von 33 Minuten. Danach wurde die laufende Reaktion durch Unterbrechung der Eduktzufuhr gestoppt und der Reaktorinhalt entnommen.

Die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff wurde durch Auswiegen bestimmt und die Struktur und Morphologie des abgeschiedenen Kohlenstoffs wurde mit Hilfe von REM- und TEM-Analysen ermittelt. Die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff in Bezug auf eingesetzten Katalysator, im weiteren als Ertrag bezeichnet, wurde auf Basis der Masse an Katalysator nach Kalzinierung (mkat,0) und dem Gewichtszuwachs nach Reaktion (mgesamt-mkat,0) definiert: Ertrag = (mgesamt-mKat,0)/mKat,0.

Die Auswertung ergab eine über 5 Versuchsläufe gemittelte Katalysatorausbeute von 35,3 g Kohlenstoffnanoröhrchenpulver pro g eingesetztem Katalysator. In den TEM Aufnahmen zeigten sich Strukturen von ca. 2 bis3 aufgerollten Graphitschichten bestehend aus jeweils 8 bis 12 Graphenlagen. Die Kohlenstofffasern hatten einen mittleren Durchmesser von 16 nm. Das Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis betrug mindestens 100.

Die Überprüfung der Reinheit durch Glühverlustbestimmung ergab einen Gehalt von 96,9 Gew.-% Kohlenstoff.

Auf den TEM-Aufnahmen war kein pyrolytisch abgeschiedener Kohlenstoff in den Kohlenstoffnanoröhrchenpulvern zu erkennen.

Das Kohlenstoffnanoröhrchenpulver wies eine Oberfläche gemessen nach BET von 260 m^2/g auf.

Die über 5 Versuchsläufe gemittelte Schüttdichte des Agglomerats betrug 152 g/L.

Beispiel 3: Herstellung eines unkalzinierten Katalysators (Vergleich)

Der Katalysator wurde wie im Vergleichsbeispiel 1, Schritt a) beschrieben gefällt, abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gemahlen. Schritt b) aus Beispiel 1, die oxidative Kalzinierung, wurde nicht durchgeführt.

Beispiel 4: Oxidative Kalzinierung eines Katalysators (Vergleich)

Der unkalzinierte, getrocknete Katalysator aus Beispiel 3 wurde in einem Muffelofen in Luft unter den unten angegebenen Bedingungen oxidativ kalziniert.

Beispiel 4a) Kalzinierung in Luft für 6 h bei 400 °C bei einem Druck von 1 atm.

Beispiel 4b) Kalzinierung in Luft für 2 h bei 900 °C bei einem Druck von 1 atm.

Beispiel 5: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators durch reduktive Kalzinierung

Der unkalzinierte, getrocknete Katalysator aus Beispiel 3 wurde in einem Rohrofen in einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch unter den unten angegebenen Bedingungen reduktiv kalziniert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur direkt in der CNT-Synthese eingesetzt.

Beispiel 5a) Reduktionsgas 5 Vol.-% H_2 in N_2; Reduktionstemperatur = 700 °C, Druck = 1 atm; t = 0,5 h

Beispiel 5b) Reduktionsgas 5 Vol.-% H_2 in N_2; Reduktionstemperatur = 800 °C, Druck = 1 atm; t = 0,5 h

Beispiel 5c) Reduktionsgas 5 Vol.-% H_2 in N_2; Reduktionstemperatur = 825 °C, Druck = 1 atm; t = 0,5 h

Beispiel 5d) Reduktionsgas 5 Vol.-% H_2 in N_2; Reduktionstemperatur = 825 °C, Druck = 1 atm; t = 2,0 h

Beispiel 5e) Reduktionsgas 100 Vol.-% H_2; Reduktionstemperatur = 700 °C, t = 1,0 h; Druck = 40 mbar

Beispiel 6: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators durch reduktive Kalzinierung mit vorhergehender oxidativer Kalzinierung

Der in Luft kalzinierte Katalysator aus Beispiel 4 wurde in einem Rohrofen in einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch bzw. reinem Wasserstoff unter den unten aufgeführten Bedingungen reduktiv kalziniert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur direkt in der CNT-Synthese eingesetzt.

Beispiel 6a) Reduktionsgas 5 Vol.-% H_2 in N_2; Reduktionstemperatur = 850 °C, Druck = 1 atm; t = 30 min

Beispiel 6b) Reduktionsgas 50 Vol.-% H_2 in N_2; Reduktionstemperatur = 850 °C, Druck = 1 atm; t = 30 min

Beispiel 6c) Reduktionsgas 100 Vol.-% H_2; Reduktionstemperatur = 850 °C, Druck = 1 atm; t = 30 min.

Beispiel 6d) Reduktionsgas 100 Vol.-% H_2; Reduktionstemperatur = 900 °C, Druck = 1 atm; t = 30 min.

Beispiel 6e) Reduktionsgas 100 Vol.-% H_2; Reduktionstemperatur = 950 °C, Druck = 1 atm; t = 30 min.

Beispiel 7: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators durch inerte Kalzinierung mit vorhergehender reduktiver Kalzinierung

Der unkalzinierte, getrocknete Katalysator aus Beispiel 3 wurde in einem Rohrofen der folgenden Kalzinierserie unterworfen: i) reduktive Kalzinierung in H_2 bei 700 °C für 1 h, ii) inerte Kalzinierung in N_2 bei 850 °C für 2 h und nach Abkühlen auf Raumtemperatur direkt in der CNT-Synthese eingesetzt.

Beispiel 8: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators durch inerte Kalzinierung mit vorhergehender oxidativer Kalzinierung

Der in Luft kalzinierte Katalysator aus Beispiel 4 wurde jeweils in einem Rohrofen den unten angegebenen Kalzinierserien unterworfen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur direkt in der CNT-Synthese eingesetzt.

Beispiel 8a) i) Oxidative Kalzinierung mit Luft bei 400 °C für 6 h, ii) inerte Kalzinierung in N_2 bei 850 °C für 2 h

Beispiel 8b) i) Oxidative Kalzinierung mit Luft bei 400 °C für 6 h, ii) reduktive Kalzinierung in H_2 bei 700 °C für 1 h, iii) inerte Kalzinierung in N_2 bei 850 °C für 2 h.

Beispiel 9: Passivierung eines reduktiv kalzinierten erfindungsgemäßen Katalysators

Der reduzierte Katalysator aus dem Beispiel 6a) wurde oberflächlich durch Behandlung mit Luft passiviert. Hierzu wurde der reduzierte Katalysator bei Temperaturen von ca. 40 °C für eine Zeit von t = 15 min einem Gasgemisch ausgesetzt, dessen O_2-Gehalt sukzessiv von 1 Vol.-% O_2 in Inertgas (N_2) auf 20 Vol.-% O_2 in Inertgas gesteigert wurde.

Die Passivschicht wurde bei der nachfolgenden CNT Synthese im CNT-Synthesereaktor bei einer Temperatur von 700 °C (Dauer: 15 min) wieder entfernt.

Beispiel 10: Reaktivierung eines „totgeglühten" Katalysators

Der in Luft bei 900 °C kalzinierte Katalysator aus Beispiel 4b wurde in einem H_2/N_2-Gemisch mit 5 Vol.% H_2 bei 825 °C für 2 h reduktiv kalziniert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur direkt in der CNT-Synthese eingesetzt.

Beispiel 11: Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren

Die oben angegebenen Katalysatoren wurden analog Beispiel 2 in einer Wirbelschicht für die Herstellung von Carbon Nanotubes verwendet. Hierzu wurde eine definierte Menge an Katalysator (Trockenmasse = 0,5 g, Trockenmasse ist diejenige Masse, die der Katalysator nach Glühen in Luft bei 650 °C für 6 h nach Verlust von Precursorresten und Wasser noch besitzt) in einem von außen durch einen Wärmeträger beheizten Quarzglasreaktor mit einem inneren Durchmesser von 50 mm vorgelegt. Die Temperatur des Wirbelbettes wurde über eine PID-Regelung des elektrisch beheizten Wärmeträgers geregelt. Die Temperatur des Wirbelbettes wurde durch ein Thermoelement bestimmt. Eduktgase und inerte

Verdünnungsgase wurden über elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler in den Reaktor geleitet.

Der Reaktor wurde dann mit Stickstoff inertisiert und innerhalb von 15 min auf eine Temperatur von 700 °C aufgeheizt.

Danach wurde unmittelbar das Eduktgas als Mischung von Ethen und Stickstoff zugeschaltet. Das Volumenverhältnis der Eduktgasmischung betrug Ethen:N_2 = 90:10. Der Gesamtvolumenstrom wurde auf 10 NL*min^{-1} eingestellt. Die Beaufschlagung des Katalysators mit den Eduktgasen erfolgte für einen Zeitraum von standardmäßig 34 Minuten. Danach wurde die laufende Reaktion durch Unterbrechung der Eduktzufuhr gestoppt und der Reaktorinhalt in N_2 innerhalb von 30 min abgekühlt und entnommen.

Die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff wurde durch Auswiegen bestimmt. Die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff im Bezug auf eingesetzten Katalysator, im weiteren als Ausbeute bezeichnet, wurde auf Basis der Trockenmasse an Katalysator ($m_{Kat.,Tr.}$) und dem Gewichtszuwachs nach Reaktion (mg_{esamt} - $m_{Kat,Tr.}$) definiert: Ausbeute = (mg_{esamt} – $m_{Kat.,Tr.}$)/$m_{Kat.,Tr.}$

Die erhaltenen Ausbeuten (A) und Schüttdichten (S) sind zusammen mit den daraus errechneten Q-Werten in Tabelle 1 aufgelistet. Abweichungen von oben genannten Reaktionsbedingungen sind den letzten drei Spalten zu entnehmen.

Ein Teil der Proben wurde im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht und der Durchmesser von > 200 Einzeltubes gemessen. Die Mittelwerte und Standardabweichung der gefundenen Verteilung sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgelistet. Die Standardabweichung gibt die Verteilungsbreite an und ist kein Fehlermaß für die Bestimmung (< 0,5 nm).

Da die TEM-Aufnahmen in keinem Fall Ablagerungen aus amorphem Kohlenstoff gezeigt haben, ergibt sich die Reinheit der Proben aus der Ausbeute zu Reinheit = Ausbeute / (Ausbeute +1). Daraus folgt, dass eine Reinheit von > 90 Gew.-% bei Ausbeuten > 8,9 g/g erreicht wird, Reinheiten von > 95 Gew.-% bei Ausbeuten > 18,8 g/g und Reinheiten > 97 Gew.-% bei Ausbeuten > 31,4 g/g.

Tab. 1:

Beispiel	Kat. aus Beispiel	Q = A/S²*1000 [g*L²/g³]	A [g(CNT)/ g(Tr.-Kat.)]	S [g/L]	Versuchs-zeit [min]	d [nm] (mittlerer Durchmesser CNT)	N_2 [NL*min^{-1}]	Ethen [NL*min^{-1}]
2	1	1,5	35,3	152,0	33	16	4,0	36
11a	4	2,5	50,0	142	34		1	9
11b	5a	3,4	23,8	83,7	34	10,7 +/- 4,0	1	9
11c	5b	6,0	60,4	100,2	34	11,5 +/- 4,2	1	9
11d	5c	5,5	62,1	106,6	34	12,0 +/- 3,8	1	9
11e	5d	6,3	69,3	105	34	11,0 ± 4,3	1	9
11f	5e	6,2	81,0	114	34		1	9
11g	6a	6,3	68,0	104,2	34	16,1 +/- 8,1	0,93	8,4
11h	6b	5,9	82,4	118	34	14,4 +/- 6,8	0,93	8,4
11i	6c	4,7	99,4	146	34	11,9 +/- 6,6	1	9
11j	6c	6,9	45,6	81,4	10	14,4 ± 6,2	1	9
11k	9a	6,4	41,7	80,5	34		1	9
11l	9b	7,5	46,1	78,5	34		1	9
11m	9c	6,4	41,3	80	34		1	9
11n-1	4b	N/A	0,0	N/A	34		1	9
11n-2	10	6,4	29,8	68,04	34	19,4 ± 8,9	1	9
11o	8a	0,5	4,8	102	34		1	9
11p	8b	12,0	49,2	64	34		7	3
11q	7	10,3	43,7	65	34		1	9
11r	7	17,3	36,7	46	26		7	3

WO 2011/101300 PCT/EP2011/052086

Die Beispiele 11b bis 11e zeigen, dass durch die reduktive Kalzinierung von getrocknetem Katalysator mit steigender Behandlungstemperatur und Behandlungsdauer zunehmend bessere Q-Werte erreicht werden, die zudem den Stand der Technik (Beispiel 2, 11a) signifikant übertreffen.

Auch ein Reduktionsschritt, der unter vermindertem Druck durchgeführt wird, führt zu einem positiven Ergebnis (Beispiel 11f).

Die Beispiele 11g bis 11i (Kombination von oxidativ vorbehandelten Katalysatoren mit einer reduktiven Kalzinierung unter zunehmendem H_2-Partialdruck (5, 50 und 100 Vol.-% H_2 bei 1 bar), zeigen, dass auch bei moderat (400 °C) in Luft kalzinierten Proben eine signifikante Verbesserung durch die reduktive Kalzinierung eintritt.

Die Ausbeute solcherart vorbehandelter Katalysatoren steigt mit dem H_2-Partialdruck stark an. Zwar steigt die Schüttdichte ebenfalls, trotzdem liegen die Q-Werte auch bei einem H_2-Partialdruck von 100 Vol.-% noch deutlich über 4.

Der Kurzzeitversuch 11j (10 min) zeigt einen hohen Q-Wert von 6,9. Bei – trotz der geringeren Reaktionszeit - mit den Vergleichsbeispielen 2 und 11a) vergleichbarer beziehungsweise besserer Ausbeute beträgt die Schüttdichte des erhaltenen Kohlenstoffnanoröhrchen – Produktes aus Beispiel 11j) nur ca. 60 % der Schüttdichte der CNT der Beispiele 2 bzw. 11a).

Zusätzlich wurden die mittleren Durchmesser der in den Versuchen 11g – 11i) hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen bestimmt, durch Ausmessung von > 200 Einzel-CNT auf Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, wird der Durchmesser bei steigendem Partialdruck geringer. Wie dem Fachmann bekannt, ergibt sich bei konstanter Länge somit ein größeres Aspektverhältnis (= Länge zu Durchmesser), wodurch ein geringerer CNT-Zusatz in Kompositen zur Erreichung der Perkolationsschwelle benötigt wird. Auch wird die Breite der Durchmesserverteilung mit steigendem H_2 - Partialdruck verringert, was vorteilhaft für die Produktgüte ist.

Die Beispiele 11k) bis 11m) zeigen, dass der Katalysator durch Passivierung wirksam geschützt wird. Beispiel 11k zeigt das Ergebnis für passivierten Katalysator, der sofort nach Passivierung eingesetzt wurde, Beispiel 11l) zeigt Ergebnisse des selben Katalysator nach 1 Woche Lagerung an Luft, Beispiel 11m nach 8 Wochen Lagerung an Luft. Es treten keine signifikanten Unterschiede auf. Zur Entfernung der Passivschicht sind bereits Temperaturen von 300 bis 400 °C ausreichend.

Beispiel 11n-1) zeigt das Ergebnis der Kohlenstoffnanoröhrchen-Herstellung mit einem bei 900 °C in Luft kalziniertem Katalysator. Dieser war innerhalb der Reaktionszeit inaktiv, so dass keine Ausbeute und Schüttdichte bestimmt werden konnten. Durch eine reduktive Kalzinierung dieses Katalysators konnte der Katalysator wieder aktiviert werden (Beispiel 11n-2).

Es wurde gefunden, dass der Durchmesser der in Beispiel 11n-2) hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen stark vergrößert (19 +/- 9 nm) ist.

Durch gezielte oxidative Vorbehandlung, beispielsweise durch die hier eingestellte hohe oxidative Vorbehandlungstemperatur und anschließender (Re-)Aktivierung durch reduktive Kalzinierung konnte somit eine gezielte Erhöhung der CNT-Durchmesser erreicht werden. Dabei wurde die Ausbeute im Vergleich zu einem Katalysator aus dem Stand der Technik (Beispiel 2) nicht signifikant verschlechtert. Die CNT mit höherem Durchmesser bewirken eine Verschiebung der Perkolationsschwelle hin zu höheren CNT-Masseanteilen im Komposit. Der Effekt kann daher genutzt werden, diese Schwelle genau einzustellen.

Die Beispiele 11o) bis 11r) zeigen Ergebnisse für die gezielte Nachbehandlung in inerter Atmosphäre.

Das Beispiel 11o) zeigt, dass sowohl Ausbeute als auch Q-Wert bei einer inerten Kalzinierung ohne vorhergehender reduktiven Kalzinierung weit unterhalb der Werte der Vergleichsbeispiele liegen.

Wird vor der inerten Kalzinierung ein Reduktionsschritt eingefügt [Beispiele 11p) bis 11r)], so steigen die Ausbeuten bei der CNT-Synthese stark an, ohne dass die Schüttdichte zu hoch wird. Diese Versuche lieferten CNT mit hohen Q-Werten > 10. Auch eine verkürzte Fahrweise (26 min) und verringerter Ethenpartialdruck hat einen positiven Einfluss auf den Q-Wert (Beispiel 11r). Gegenüber Vergleichsbeispiel 2 lässt sich bei gleicher Ausbeute 1/3 der Schüttdichte erreichen – der Q-Wert wird um mehr als das 10fache verbessert.

Ausprüfung der Kohlenstoffnanoröhrchen

Bei allen in den Beispielen 12 – 14 angegebenen Prozentangaben handelt es sich um Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Komposits.

Beispiele 12 und 13 (Einarbeitung in POM):

Beispiel 12 (Vergleich): Die mit dem Katalysator aus Beispiel 4 unter Standardbedingungen (Beispiel 11) hergestellten CNT wurden mittels Fülltrichter (Hopper-feeding) auf einen Doppelschneckenextruder der Fa. Coperion/ Werner&Pfleiderer (ZSK MC 26, L/D 36) gegeben und mit 3 Gew.-% in Polyoxymethylen (POM, Hostaform® C13031 der Fa. Ticona) eingearbeitet. Der Komposit wurde anschließend auf einer Spritzgussmaschine Arburg 370 S 800 – 150 zu Normprüfkörpern spritzgegossen. Der Durchsatz betrug 15 kg/h, die Massetemperatur 200 °C bei 300 rpm.

Beispiel 13) Die mit dem Katalysator aus Beispiel 6c unter Standardbedingungen (Beispiel 11) und einer Versuchszeit von t = 20 min hergestellten CNT (mit einem Q = 7 g*L²/g³) hergestellten CNT wurden mittels Fülltrichter (Hopper-feeding) auf einen Doppelschneckenextruder der Fa. Coperion/ Werner&Pfleiderer (ZSK MC 26, L/D 36) gegeben und mit 3 Gew.-% in Polyoxymethylen (POM, Hostaform® C13031 der Fa. Ticona) eingearbeitet. Der Komposit wurde anschließend auf einer Spritzgussmaschine Arburg 370 S 800 – 150 zu Normprüfkörpern spritzgegossen. Der Durchsatz betrug 15 kg/h, die Massetemperatur 200 °C bei 300 rpm.

Es wurden folgende CNT – POM - Komposite erhalten:

	Beispiel 12)	Beispiel 13)
E-Modulus [MPa] (ISO527)	3526	3596
Tension @ Break [MPa] (ISO 527)	69,8	72,9
Elongation @ Break [%] (ISO 527)	4,8	10,7
Izod-Impact [J/m] 23 °C (ASTM D256A, 3,2 mm)	70	103

Beispiel 14 (Einarbeitung in Polycarbonat):

Die mit dem Katalysator aus Beispiel 6c unter Standardbedingungen (Beispiel 11) und einer Versuchszeit von t = 20 min hergestellten CNT (mit einem Q = 7 g*L²/g³) wurden mittels Fülltrichter (Hopper-feeding) auf einen Doppelschneckenextruder der Fa. Coperion/ Werner&Pfleiderer (ZSK M 25, L/D 36) gegeben und mit 3 Gew.-% bzw. 5 Gew.-% in Polycarbonat (PC, Makrolon® 2800 der Fa. Bayer MaterialScience) eingearbeitet. Der Durchsatz betrug 20 kg/h, die Massetemperatur 280 °C bei 600 rpm. Anschließend wurde der Komposit zu Rundscheiben (80mmx 2mm) spritzgegossen. Die Bedingungen waren 340 °C Massetemperatur, 90 °C Werkzeugtemperatur und 10 mm/s Vorschub. Der Komposit wurde anschließend auf einer Spritzgussmaschine Arburg 370 S 800 – 150 zu Rundplatten mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Dicke von 2 mm spritzgegossen. Der Anguss befand sich seitlich. Die Spritzgussbedingungen waren Werkzeugtemperatur 90 °C, Massetemperatur 340 °C und Vorschub 10 mm/s. Anschließend wurde der Oberflächenwiderstand mit einer Ringelektrode (Monroe Model 272, 100 V) gemessen. Die Probe mit 3 Gew.-% CNT zeigte einen Oberflächenwiderstand von ca. 10^{10} Ohm/sq, die Probe mit 5 Gew.-% eine Oberflächenwiderstand von < 10^{6} Ohm/sq.

In analoger Weise wurden Komposite mit CNT, hergestellt unter Standardbedingungen (Beispiel 11) und einer Versuchszeit von t = 20 min mit den Katalysatoren 6d) (mit einem Q = 9 g*L²/g³) und 6e) (mit einem Q = 9 g*L²/g³) verarbeitet und vermessen. Für diese Komposite wurde bei einer Konzentration von 3 Gew.-% CNT ein Oberflächenwiderstand von ca. 10^{12} Ohm/sq, für 5 Gew.-% ein Oberflächenwiderstand von 10^{7} – 10^{8} Ohm/sq gefunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cogefällten Metallkatalysatoren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren einen Reduktionsschritt umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reduktionsschritt in einem Temperaturbereich von 200 – 1000 °C, bevorzugt von 400 - 950 °C, ganz besonders bevorzugt von 680 – 900 °C und insbesondere von 700 – 880 °C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsgas weniger als < 10 Vol.-% Kohlenstoff-haltige Verbindungen enthält.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu dem Reduktionsschritt noch einen oder mehrere Verfahrensschritte ausgewählt aus der Gruppe enthaltend die Verfahrensschritte oxidative Kalzinierung und inerte Kalzinierung umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkatalysator Kohlenstoffnanoröhrchen in Agglomeraten mit einer Schüttdichte von maximal 130 g/L, in einer Ausbeute von mindestens 20 g/g und in einer Reinheit von mindestens 90 Gew.-% liefert.

6. Metallkatalysatoren, hergestellt mit einem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche.

7. Metallkatalysatoren für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Verhältnis von Q = Ausbeute / Schüttdichte^2 *1000 von > 3 gL^2/g^3, besonders bevorzugt von > 3,5 gL^2/g^3 und > 4,5 gL^2/g^3, insbesondere bevorzugt von > 5 gL^2/g^3 und von > 6 gL^2/g^3 und ganz besonders bevorzugt von > 7 gL^2/g^3.

8. Verwendung der Metallkatalysatoren, hergestellt mit einem Verfahren der Ansprüche 1 - 5 zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen.

9. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen unter Verwendung der Metallkatalysatoren gemäß Anspruch 6 oder 7, gekennzeichnet durch ein Verhältnis Q = Ausbeute / Schüttdichte^2 *1000 von > 3 gL^2/g^3, besonders bevorzugt von > 3,5

gL^2/g^3 und > 4,5 gL^2/g^3, insbesondere bevorzugt von > 5 gL^2/g^3 und von > 6 gL^2/g^3 und ganz besonders bevorzugt von > 7 gL^2/g^3.

10. Kohlenstoffnanoröhrchen mit einer Schüttdichte von 130 g/L und in einer Reinheit von mindestens 90 Gew.-%, erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 9.

11. Verwendung der Kohlenstoffnanoröhrchen nach Anspruch 10 oder 11 zur Herstellung von Kompositen oder Dispersionen.

12. Komposite enthaltend Kohlenstoffnanoröhrchen gemäß Anspruch 10 oder 11.