



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 25 181 T2** 2009.02.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 456 439 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 25 181.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/39437**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 804 764.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/050333**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.12.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2009**

(51) Int Cl.⁸: **D01F 9/12** (2006.01)
D01F 9/127 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
15353 11.12.2001 US

(73) Patentinhaber:
Catalytic Materials Ltd., Holliston, Mass., US

(74) Vertreter:
Bonnekamp & Sparing, 40211 Düsseldorf

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:
BAKER, R. Terry, Hopkinton, MA 01748, US;
RODRIGUEZ, Nelly M., Hopkinton, MA 01748, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VIELFLÄCHIGER GRAPHITNANORÖHRCHEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hohen Ausbeute hochreiner mehrflächiger, graphithaltiger Nanoröhren, wobei eine Mischung aus CO und H₂ in Gegenwart eines Katalysatorsystems bestehend aus wenigstens einem Co-haltigem Oxid und wenigstens einem Metalloxyd der Gruppe II bei effektiven Temperaturen zur Reaktion gebracht wird.

[0002] Nanostrukturmaterialien, insbesondere Kohlenstoff-Nanostrukturmaterialien gewinnen rasch an Wichtigkeit für verschiedene potenzielle kommerzielle Anwendungen. Diese Anwendungen umfassen ihre Verwendung zur Speicherung von Wasserstoff, die Verwendung als Träger für Katalysatoren, die nutzbringende Anwendung in verschiedenen Batterien und die Verwendung als verstärkende Komponenten für Polymer-Komposite.

[0003] Kohlenstoff-Nanostrukturen, insbesondere Kohlenstoff-Nanofasern, werden typischerweise durch Aufwachsen auf geeigneten getragenen oder trägerlosen pulverförmigen Metallkatalysatoren bei erhöhten Temperaturen, in der Gegenwart von Wasserstoff und einer sich effektiv zersetzenden kohlenstoffhaltigen Verbindung hergestellt. Typischerweise ist die kohlenstoffhaltige Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend CO, Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen, Propan, Propylen, Butan, Buten, Butadien, Pentan, etc. Während solche Verfahren gegenwärtig zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanostrukturen mit erheblichen Ausbringungsmengen verwendet werden, ist die Breite der Nanostrukturen schwer zu steuern. Wünschenswert sind Nanostrukturen schmaler Breite. Beispielsweise hängt die mittlere Breite einer Kohlenstoff-Nanostruktur von der mittleren Größe der metallischen Katalysatorpartikel, von welchen sie aufgewachsen wird, ab. Diese Größe reicht typischerweise von ungefähr 25 bis zu 450 nm bei trägerlosen Katalysatorpulvern.

[0004] Ein Versuch, die Schwierigkeiten bei der Steuerung der Breite von Kohlenstoff-Nanostrukturen zu lösen war, metallische Katalysatorpartikel über einem geeigneten Substrat wie etwa amorphen Kohlenstoffschichten zu verteilen, um Kohlenstoff-Nanostrukturen mit einer gleichförmigeren schmalen Breite herzustellen. Dies war einigermaßen erfolgreich, da eine Verteilung mit gleichförmigerer Größe der Katalysatorpartikel erreicht wurde. Obwohl für die mittels dieses Verfahrens hergestellten Kohlenstoff-Nanostrukturen eine mittlere Breite von ungefähr der Hälfte der zu dieser Zeit mit herkömmlichen Techniken produzierten Kohlenstoff-Nanostrukturen gefunden wurde, wurde die Ausbeute an Nanostrukturen erheblich reduziert und daher inakzeptabel. Zusätzlich bildete das Trägermaterial eine zusätzliche Verunreinigung, die bei einer solchen Methode vermieden werden sollte.

[0005] Daher besteht ein Bedürfnis für Verfahren zur Herstellung einer hohen Ausbeute von Kohlenstoff-Nanostrukturen, insbesondere Kohlenstoff-Nanofasern, die eine im Wesentlichen gleichförmige schmale Breite aufweisen.

[0006] Erfindungsgemäß wird eine Methode zur Herstellung von mehrflächigen, graphithaltigen, nicht-zylindrischen Nanoröhren geschaffen, welche Methode umfasst:

- i) Reagieren einer Mischung aus CH₄ und O₂ in einem Molverhältnis von 2:1 bei Vorhandensein eines Katalysatorsystems umfassend ein Gemisch aus einem Co-haltigen Oxid und mindestens einem Metalloxyd der Gruppe II bei einer Temperatur zwischen 350°C und 1000°C zur Herstellung eines Gemisches aus CO und H₂; und
- ii) Reaktion zumindest eines Teils des Gemisches aus CO und H₂ bei einem Massenverhältnis von 20:1 und bei Vorhandensein eines Katalysatorsystems ohne Träger umfassend ein Gemisch aus einem Co-haltigen Metalloxyd und einem Metalloxyd der Gruppe II bei Temperaturen zwischen 350°C und 1000°C wodurch mehrflächige, graphithaltige Nanoröhren hergestellt werden.

[0007] Weiter wird erfindungsgemäß eine mehrflächige, graphithaltige, nichtzylindrische Nanoröhre geschaffen, umfassend Plättchen, die im Wesentlichen parallel zur Wachstumsachse der Nanoröhre ausgerichtet sind und eine Kristallinität zwischen 90% und 100% aufweisen, wobei die Entfernung zwischen Graphitplättchen zwischen 0,335 nm und 0,4 nm beträgt.

[0008] In einer bevorzugten Ausbildung der Erfindung beträgt die Temperatur, bei welcher die graphithaltigen Nanoröhren aufgewachsen werden, zwischen 550°C und 700°C.

[0009] Mehrflächige graphithaltige Nanoröhren können durch Reaktion einer Mischung aus CO und H₂ in der Gegenwart eines Katalysatorsystems bestehend aus einer Mischung aus Co₃O₄-Co₂MgO₄-CoMgO₂ bei effektiven Temperaturen für ein Aufwachsen mehrflächiger graphithaltiger Nanofasern hergestellt werden.

[0010] Die einzige anliegende Figur ist eine grobe Darstellung der wesentlichen Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten kohlenstoffhaltigen Nanoröhren. Sie zeigt eine nicht-zylindrische mehrflächige rohrförmige Struktur umfassend eine beträchtliche Anzahl von Kanten, aufwachsend auf einem metallischen Katalysatorpartikel. Die röhrenförmige Nanostruktur zeigt ebenso eine Struktur von Röhren innerhalb von Röhren.

[0011] Die Neigung zur Ausbildung von kohlenstoffhaltigen Nanostrukturen bei der Wechselwirkung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen wie etwa Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid mit heißen Metalloberflächen ist bekannt. In den letzten Jahren wurde festgestellt, dass eine einzigartige Gruppe von chemischen und physikalischen Eigenschaften erreicht werden kann, wenn das Wachstum und die strukturellen Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Nanostrukturen durch die Verwendung ausgewählter Katalysatoren gesteuert werden. Die ungewöhnlichen Eigenschaften, die kohlenstoffhaltige Nanostrukturmaterialien zeigen, gekoppelt mit der Möglichkeit, deren Eigenschaften sowie deren Dimensionen gezielt zu gestalten, haben einen Einfluss auf die mit Kohlenstoff-Nanostrukturen verbundenen Forschungsaktivitäten. Von besonderer Wichtigkeit sind kohlenstoffhaltige Nanostrukturen mit einem relativ hohen Graphitgehalt und schmaler Breite, da solche Nanostrukturen eine Reihe von potenziellen kommerziellen Anwendungen haben. Unglücklicherweise sind herkömmliche Verfahren zur Herstellung kohlenstoffhaltiger Nanostrukturen nicht geeignet für eine Herstellung einer hohen Ausbeute von kohlenstoffhaltigen Nanostrukturen mit einer relativ gleichförmigen, schmalen Breite. Die Breite der kohlenstoffhaltigen Nanostrukturen ist typischerweise bestimmt durch die Größe der metallischen Katalysatorpartikeln, auf welchen sie aufgewachsen werden. Diese Größe, oder Breite, herkömmlicher kohlenstoffhaltiger Nanostrukturen wie etwa Nanofasern reicht typischerweise von 25 bis zu 450 nm. Eine bessere Steuerung der Breite und eine geringere Breite der Nanostrukturen sind sehr wünschenswert.

[0012] Die erfindungsgemäßen mehrflächigen graphithaltigen Nanoröhren zeigen eine Orientierung ihrer Plättchen im Wesentlichen parallel zu der Wachstumsachse der Nanofasern, so dass mehrflächige, nicht-zylindrische röhrenförmige Strukturen hergestellt werden. Bevorzugte Nanoröhren sind solche, deren Eigenschaften beinhalten: (i) eine Oberfläche zwischen 20 und 3000 m²/g, vorzugsweise von 50 bis 800 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 100 und 700 m²/g und am meisten bevorzugt von 250 bis 350 m²/g, wobei die Oberfläche durch N₂-Adsorption bei -196°C bestimmt wird; (ii.) eine Kristallinität zwischen 90% und 100% und idealerweise im Wesentlichen 100%; und (iii.) Fugen zwischen 0,335 nm und 0,4 nm, vorzugsweise 0,335 nm. Die Fugen sind dabei der Abstand zwischen den Graphitplättchen. Die Gestalt der erfindungsgemäßen resultierenden mehrflächigen Nanoröhren kann jede geeignete Gestalt sein. Nichtbeschränkende Beispiele bevorzugter Gestalten umfassen gerade, verzweigt, gedreht, spiralförmig, schraubenförmig und spulenförmig. Wie vorstehend bemerkt sind die Graphitplättchen der erfindungsgemäßen Nanoröhren im Wesentlichen parallel zur Wachstumsrichtung oder longitudinalen Achse der Nanoröhren orientiert und sind in ihrer Struktur mehrflächige Röhren. Das bedeutet, sie haben eine Struktur, die an einen mehrflächigen Bleistift oder an einen Sechskant-Schlüssel erinnert, und sind vorzugsweise eine Anordnung nicht-zylindrischer Rohre innerhalb nicht-zylindrischer Rohre. Weiter kann an die Oberfläche der graphithaltigen Kohlenstoff-Nanoröhren durch vorsichtige Aktivierung mit einem geeigneten Ätzmaterial, beispielsweise Kohlendioxid oder Dampf, oder durch die Verwendung ausgewählter Katalysatoren wie etwa einem Alkali oder Erd-Alkalimetall erhöht werden. Die Begriffe „Nanoröhren“ und „Nanofasern“ sind hierin untereinander austauschbar verwendet. Nanoröhren sind eine Form von Kohlenstoff-Nanofasern, in welchen die Graphitplättchen im Wesentlichen parallel zu der longitudinalen Achse der Nanofasern angeordnet sind.

[0013] Die Erfindung betrifft eine neue Methode zur Herstellung graphithaltiger mehrflächiger Nanoröhren mit schmaler Breite durch die Zersetzung einer CO/H₂-Mischung über einem Co/Gruppe-II-Metalloxid-Gemisch-Katalysator bei effektiven Temperaturen von 350°C bis zu 1000°C, vorzugsweise 550°C bis 670°C. Überraschenderweise wurde von den Erfindern herausgefunden, dass die CO/H₂-Mischung, die zur Herstellung der graphithaltigen Nanoröhren verwendet wird, hergestellt werden kann durch eine Zersetzung einer CH₄/O₂ (~2:1) Mischung über einem gemischten Katalysatorsystem bestehend aus wenigstens einem Co-haltigen Oxid und wenigstens einem Oxid aus Elementen der Gruppe II. Dieses zweischrittige Verfahren erlaubt eine Produktion von Nanoröhren auf relativ preiswertem Wege. Der gleiche Katalysator kann in beiden Schritten verwendet werden, oder eine zweite Art von Katalysator kann für die Herstellung der Nanoröhren verwendet werden.

[0014] Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrflächigen Nanoröhren aus der CO/H₂-Zersetzungsreaktion benötigte Katalysatorsystem sollte die folgenden Kriterien erfüllen:

- (a) Eines der zwei Metallionen welches in der anfänglichen Katalysatorvorstufe enthalten ist, muss mehr als eine Oxidationsstufe aufweisen, während die andere Komponente lediglich eine Oxidationsstufe aufzuweisen braucht.

- (b) Die zwei Metallionen müssen fähig sein, verbundene Oxide und/oder Feststofflösungen während einer Kalzinierung an Luft auszubilden.
- (c) Der relative Anteil der Oxide muss durch eine Änderung der Kalzinierungstemperatur veränderbar sein.
- (d) Eines der Oxide muss durch Behandlung mit einem geeigneten Reduktanten bei Temperaturen zwischen 400°C und 900°C in die metallische Form reduzierbar sein.
- (e) Die reduzierbare Komponente muss zur Zersetzung von Kohlenstoffmonoxid in Kohlenstoff befähigt sein.
- (f) Die reduzierbare Komponente muss die Diffusion von Kohlenstoffverbindungen ermöglichen und lösungsfähig sein.

[0015] Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme sind vorzugsweise pulverförmig und können durch die Formel $\text{Co}_x\text{Mg}_y\text{O}$ dargestellt werden, wobei M ein Gruppe-II-Metall ausgewählt aus Mg, Ca, Sr und Ba (Metalle, die lediglich eine Oxidationsstufe aufweisen) ist. Bevorzugte Gruppe-II-Metalle sind Mg und Ca, wobei Mg eher bevorzugt wird. Ein bevorzugter Katalysator ist $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{MgO}_4\text{-CoMgO}_2$.

[0016] Jedes geeignete Verfahren kann verwendet werden, um das erfindungsgemäße gemischte Metalloxid-Katalysatorsystem herzustellen. Bei einem bevorzugten Verfahren wird der gemischte Metalloxid-Katalysator aus einer Metalloxid-Suspension aus Wasser oder Ethanol hergestellt, zu welcher eine wässrige oder ethanol-basierte Lösung von Kobalt hinzugefügt wird. Die erhaltene dünnflüssige Masse wird bei Raumtemperatur (ungefähr 22°C) energisch gerührt, bis Trockenheit oder eine dickflüssige Paste erreicht ist. Der Feststoff oder die Paste wird weiter in einem Ofen bei ungefähr 120°C für 24 Stunden getrocknet und wird zu einem feinen Pulver gemahlen. Die resultierenden Feststoffe werden dann in einem Luftzug bei Temperaturen zwischen 400°C und 1000°C für einen wirksamen Zeitabschnitt, beispielsweise zwischen 1 und 6 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 4 Stunden, kalzinieren.

[0017] In einem anderen bevorzugten Verfahren wird der gemischte Oxid-Katalysator, welcher verschiedene Mengen an Co enthält, durch Verwendung von Zitronensäure gebildet. Ein gewünschtes Verhältnis einer Mischung von Kobalt-Nitrat und Magnesium- oder Kalzium-Nitrat wird gemeinsam mit Zitronensäure geschmolzen. Anschließend wird die Mischung bei einem geeigneten Druck, beispielsweise einem Druck von 0,7 kPa, und bei einer geeigneten Temperatur, beispielsweise ungefähr 70°C, bis zur Trockenheit evakuiert. Der resultierende Feststoff wird dann in Luft bei 160°C für eine Stunde erhitzt und dann in einem Luftzug bei Temperaturen zwischen 400°C und 1000°C für einen effektiven Zeitabschnitt, wie etwa zwischen 1 und 6 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 4 Stunden, kalzinieren.

[0018] In einer dritten bevorzugten Methode zur Herstellung des erfindungsgemäßen gemischten Metalloxid-Katalysatorsystems wird das Metalloxidgemisch durch Mitfällung einer wässrigen Kobaltlösung und des gewünschten M-Nitrats mit Kalzium-Carbonat oder Ammonium-Hydroxid erzeugt. Das resultierende Filtrat wird mit heißem, entionisiertem Wasser gewaschen und über Nacht bei einer geeigneten Temperatur getrocknet. Das resultierende Gemisch fester Carbonate wird dann bei Luftzug und Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C für eine geeignete Zeitdauer, beispielsweise zwischen 1 und 6 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 4 Stunden, kalzinieren.

[0019] In einem weiteren bevorzugten Verfahren werden die Oxid-Komponenten wie etwa Co_3O_4 , Co_2MgO_4 und CoMgO_2 getrennt voneinander vorbereitet und mechanisch in dem gewünschten Mischungsverhältnis in einer Kugelmühle oder mit anderen Mischvorrichtungen gemischt. Dieses Verfahren kann auch verwendet werden, um entsprechende Fe- oder Ni-enthaltende Katalysatoren unter Verwendung der entsprechenden pulverförmigen Metalloxide und Gemischen von Metall-Magnesiumoxid-Verbindungen herzustellen.

[0020] Die Kohlenstoff-Nanostrukturen der Erfindung sind katalytisch aufgewachsen von einem trägerlosen Gemisch wenigstens eines Co-haltigen Oxids und wenigstens eines Metalloxids der Gruppe II. Die Kobalt-Komponente ist vorzugsweise in der metallischen Phase und kann ein einzelnes Metall oder eine Legierung oder ein Bimetall umfassen. Bevorzugte Gruppe-II-Metalle sind Ca und Mg, wobei Mg mehr bevorzugt ist. Das Gewichtsverhältnis der Co-Oxide zu den Metalloxiden der Gruppe II kann zwischen 5:95 bis zu 24:36 betragen. Eine Mischung aus CO und H_2 ist in Gegenwart dieses Mischungskatalysatorsystems bei Temperaturen zwischen 350°C und 1000°C, vorzugsweise zwischen 450°C und 800°C, besonders bevorzugt zwischen 550°C und 700°C, zersetzt. Es ist ebenso bevorzugt, dass während der Zersetzung der kohlenstoffhaltigen Verbindung Wasserstoff zugegen ist.

[0021] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrflächigen graphithaltigen Nanoröhren ist ein zweistufiger Prozess, wobei die erste Stufe die Bereitstellung des CO- und H_2 -Gemisches und

die zweite Stufe das Wachstum der mehrflächigen kohlenstoffhaltigen Nanoröhren unter Verwendung des CO/H₂-Gemisches ist. Ein Wachstum der kohlenstoffhaltigen Nanoröhren findet durch Reaktion des CO/H₂-Gemisches in der Gegenwart des Co-haltiges-Oxid/Gruppe-II-Metalloxid-Katalysatorsystems bei geeigneten Temperaturen statt. In der ersten Stufe wird eine Mischung aus CH₄ und O₂ in eine Reaktionszone eingespeist, die ein Katalysatorsystem bestehend aus einer Co-haltigen Oxid-Komponente und einem Metalloxid der Gruppe-II enthält, wo sie bei einer Temperatur zwischen 350°C und 1000°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 450°C und 1000°C und besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 600°C und 850°C für eine wirksame Zeitperiode umgewandelt wird, um einen wesentlichen Betrag, vorzugsweise alles, der Mischung aus CH₄ und O₂ zu CO und H₂ umzuwandeln. Das Molverhältnis von CH₄ und O₂ muss 2:1 betragen. Das O₂ kann jedes geeignete sauerstoffhaltige Gas und im Wesentlichen reines O₂ sein. Solange zuerst der Stickstoff entfernt wird, kann Luft als O₂-Quelle verwendet werden. Wenigstens ein Teil des produzierten CO/H₂-Produktstroms wird in eine Reaktionszone der zweiten Stufe geleitet, welche ein Katalysatorsystem bestehend aus Co und einem Gruppe-II-Metalloxid, vorzugsweise MgO, beinhaltet, wo er bei Temperaturen zwischen 550°C und 700°C, vorzugsweise zwischen 600°C und 700°C, besonders bevorzugt zwischen 600°C und 650°C für einen geeigneten Zeitraum zur Herstellung mehrflächiger graphithaltiger Nanoröhren reagiert. Das Gewichtsverhältnis von CO zu H₂ beträgt 20:1, vorzugsweise 10:1 und besonders bevorzugt 4:1. Überraschenderweise wurde von den Erfindern herausgefunden, dass im Wesentlichen alle kohlenstoffhaltigen Nanostrukturen, die mittels des beschriebenen Verfahrens produziert wurden, die gewünschten mehrflächigen nicht-zylindrischen graphithaltigen Nanoröhren sind. Es wurde ebenso herausgefunden, dass die Nanoröhren eine schichtförmige Nanostruktur aufweisen, charakterisiert durch nicht-zylindrische mehrflächige Nanoröhren innerhalb von nicht-zylindrischen mehrflächigen Nanorohrstrukturen.

[0022] Mit graphithaltig ist gemeint, dass die mehrflächigen Nanoröhren wenigstens 5% graphithaltig, vorzugsweise wenigstens 50% graphithaltig, besonders bevorzugt wenigstens 90% graphithaltig und am meisten bevorzugt 90% graphithaltig sind. Sie haben ebenso eine relativ hohe Anzahl aktiver Plätze im Vergleich zu zylindrischen Nanoröhren. Mit einer relativ hohen Anzahl ist gemeint, dass wenigstens 5%, vorzugsweise wenigstens 10% und besonders bevorzugt wenigstens 15% der exponierten Oberfläche der erfindungsgemäßen mehrflächigen Nanoröhren aktive Plätze und/oder Ecken sind.

[0023] Nach dem Wachstum der mehrflächigen kohlenstoffartigen Nanoröhren können diese mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen Säure, beispielsweise einer Mineralsäure, behandelt werden, um überschüssige Katalysatorpartikel zu entfernen. In nicht beschränkender Weise sind Beispiele mineralischer Säuren, welche verwendet werden können, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Bevorzugt wird Salzsäure.

[0024] Die Kanten der Graphitplättchen können mit einem geeigneten Ätzmittel geätzt werden, vorzugsweise mit Kohlenstoffdioxid, Dampf oder einem geeigneten Katalysator wie einem Alkali- oder Erdalkali-Metall.

[0025] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher erläutert, welche jedoch den Umfang der Erfindung nicht beschränken.

Beispiel 1

[0026] Dieses Beispiel zeigt die Bedeutung der Wechselwirkung zwischen Co und der M-Komponente als ein kritischer Faktor für die Synthese mehrflächiger graphithaltiger Kohlenstoff-Nanoröhren mit geringer Breite und hoher Reinheit. In dieser Versuchsserie wurde die Wirkung der Natur der verschiedenen Gruppe-VIII-Metalle bei Mischung mit MgO auf die Eigenschaften der Nanoröhren, welche während der Wechselwirkung des CO/H₂ (9:1) bei 600°C während einer fünf Stunden dauernden Periode entstanden, untersucht. In allen Fällen wurde das Verhältnis Co:Mg in den Oxidmischungen bei 0,6:1 gehalten und der Katalysator wurde anfangs bei 500°C kalzinieren und bei 600°C reduziert. An jedem System wurde nach der Kalzinierung eine Röntgenstrahlbeugungsuntersuchung vorgenommen.

[0027] Aus den in Tabelle 1 gezeigten Daten ist ersichtlich, dass aus Fe, Co und Ni als Ausgangsmaterialien unterschiedliche Oxid-Arten erzeugt wurden und dass die Ausbeute und Charakteristika der hergestellten Kohlenstoff-Nanoröhren starke Schwankungen zeigen. Beispielsweise ist bei Fe die Wechselwirkung zwischen dem Gruppe-VIII-Metall und M relativ schwach und es werden getrennte Oxide gebildet, was zur Ausbildung sehr langer Nanoröhren führt. Im anderen Grenzfall ist die Wechselwirkung zwischen den zwei Oxiden von Ni und Mg sehr stark und es wird eine feste Lösung NiMgO₂ gebildet, was Nanoröhren schmaler Breite, aber in sehr geringer Ausbringung, erzeugt. Schließlich werden bei einer Wechselwirkung von Co und Mg in einer oxidierenden Umgebung drei Co-haltige Arten gebildet, welche in dem aktiven Katalysator koexistieren. Diese

Formel erzeugt eine hohe Ausbeute an Nanoröhren sehr schmaler Breite. Es ist offensichtlich, dass die Wechselwirkung von Co- und Mg-Oxiden die ideale Katalysatorzusammensetzung zur Erzeugung des gewünschten Produkts liefert.

TABELLE 1

Metall	Reaktive Spezies	Durchschnittliche Breite CNT (nm)	(g-CNT/g-Katalysator)
Fe	Fe ₂ O ₃ /MgO	103.7	31.2
Ni	NiMgO ₂	13.8	3.1
Co	Co ₃ O ₄ /Co ₂ MgO ₄ /CoMgO	8.1	89.5

2

Wobei CNT = (graphithaltige) Kohlenstoff-Nanoröhren.

Beispiel 2

[0028] In dieser Reihe von Experimenten wurde der Metalloxidgemisch-Katalysator Co_xMg_yO (x:y=0,6:1) bei verschiedenen Temperaturen in dem Bereich zwischen 500°C und 850°C kalziniert. Alle Katalysator-Pulver wurden in H₂ bei 850°C reduziert und nachfolgend in einem CO/H₂-(4:1)-Gemisch bei 600°C für zwei Stunden zur Herstellung mehrflächiger graphithaltiger Nanoröhren reagiert. Die Effizienz hinsichtlich der Menge der gebildeten Nanoröhren und der Breite dieser Strukturen ist in Tabelle 2 gezeigt. Aus diesen Daten ist offensichtlich, dass die höchste Menge an Nanoröhren aus einem Oxidgemisch-Katalysator, welcher bei 500°C kalziniert wurde, gewonnen wurden. Andererseits wurde die schmalste Breite der Strukturen aus einem Feststofflösungs-Katalysator, welcher bei 850°C kalziniert wurde, gewonnen.

TABELLE 2

Kalziniertemperatur (°C)	Reduktionstemperatur (°C)	(g-CNT/g-Katalysator)	Bereich der Breite der CNT (nm)	mittlere Breite der CNT (nm)
500	850	35.0	2.5–23.0	8.7
700	850	8.0	2.5–20.0	7.5
850	850	1.0	2.5–15.0	5.7

Beispiel 3

[0029] In einer ergänzenden Reihe von Experimenten wurde der Metalloxidgemisch-Katalysator Co_xMg_yO (x:y=0,6:1) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 500°C und 850°C kalziniert. Röntgenstrahlenbeugungsuntersuchungen wurden an jedem System nach dem Kalzinieren durchgeführt. Alle Katalysatorpulver wurden in H₂ bei 850°C reduziert und anschließend in einem CO/H₂ (4:1)-Gemisch bei 600°C für zwei Stunden zur Herstellung mehrflächiger graphithaltiger Nanoröhren zur Reaktion gebracht.

TABELLE 3

Kalziniertemperatur (°C)	Reaktive Spezies	(g-CNT/g-Katalysator)
500	Co ₃ O ₄ /Co ₂ MgO ₄ /CoMgO ₂	35.0
850	CoMgO ₂	1.0

[0030] Aus den in Tabelle 3 gezeigten Daten ergibt sich, dass eine Veränderung der Kalzinierungstemperatur die Art der Wechselwirkung zwischen Co und Mg in Co_xMg_yO-Systemen ändern kann. Diese Behandlung kann einen erheblichen Effekt auf die resultierende katalytische Aktivität des Oxidgemisches hinsichtlich des Nanoröhrenwachstums während der Reaktion mit CO/H₂ bei 600°C ausüben.

Beispiel 4

[0031] In dieser Reihe von Experimenten wurde die Kalzinierungstemperatur des Metalloxidgemisch-Katalysators, Co_xMg_yO (x:y=0,6:1) konstant bei 500°C erhalten, während die Reduktionstemperatur in einem Bereich zwischen 450°C und 1000°C verändert wurde. Diese Katalysatoren wurden dann in einem CO/H₂ (9:1)-Gemisch bei 600°C für zwei Stunden zur Reaktion gebracht. Die Mengen und Breiten der hergestellten Nanoröhren für jedes System sind in Tabelle 4 angegeben. Aus diesen Daten ist offensichtlich, dass die höchsten Mengen und schmalsten Breiten der Nanoröhren von Katalysatoren aus Metalloxidgemischen, welche zwischen

450°C und 750°C reduziert wurden, gewonnen wurden, wobei die am meisten bevorzugte Temperatur 600°C ist.

TABELLE 4

Reduktionstemperatur (°C)	(g-CNT/g-Katalysator)	Bereich der Breite der CNT (nm)	mittlere Breite der CNT (nm)
450	41.0	3.0–22.0	9.0
550	43.0	2.5–25.0	8.8
600	45.0	2.5–22.0	8.0
650	44.0	3.0–26.0	9.1
750	41.0	3.0–22.0	8.2
850	30	2.5–27.0	8.4
1000	6	2.5–31.0	9.0

Beispiel 5

[0032] In dieser Reihe von Experimenten wurden die Kalzinierungs- und Reduktionstemperaturen des Metall-oxidgemisch-Katalysators $\text{Co}_x\text{Mg}_y\text{O}$ ($x:y = 0,6:1$) konstant bei jeweils 500°C und 600°C gehalten. Die Zeitdauer des Reduktionsschrittes wurde systematisch von 0,5 zu 2 Stunden verändert. Anschließend wurden die verschiedenen Katalysatoren in CO/H_2 (9:1) bei 600°C für 5 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Mengen und Eigenschaften der erzeugten mehrflächigen graphithaltigen Nanoröhren sind in Tabelle 5 festgehalten.

TABELLE 5

Reduktionszeit (h)	(g-CNT/g-Katalysator)	mittlere Breite der CNT
0.5	78.0	6.8
1	89.5	7.1
2	89.1	7.2

[0033] Aus diesen Daten ergibt sich, dass der Katalysator die optimale Aktivität nach einer einstündigen Reduktion nach 600°C erreicht und eine anschließende Behandlung keine günstigen Effekte auf die Effizienz des Systems zeigt.

Beispiel 6

[0034] Katalysatorpulver $\text{Co}_x\text{Mg}_y\text{O}$ ($x:y = 0,6:1$), welche aus einer Kalzinierung bei 500°C, gefolgt durch eine Reduktion bei 600°C, hergestellt wurden, wurden in einem CO/H_2 (9:1)-Gemisch bei verschiedenen Temperaturen für Zeitperioden von 2 Stunden zur Reaktion gebracht. Die in Tabelle 6 angegebenen Daten zeigen die Menge und Breite der aus diesem Gemisch bei 550°C bis 650°C ausgebildeten Nanoröhren. Es ist klar, dass die besten Bedingungen erreicht werden, wenn die Reaktion bei 600°C durchgeführt wird.

TABELLE 6

Reaktionstemperatur (°C)	(g-CNT/g-Katalysator)	Bereich der Breite der CNT (nm)	mittlere Breite der CNT (nm)
550	39.0	2.5–22.0	7.7
600	45.0	2.5–24.0	8.0
650	37.0	4.0–34.0	11.5

Beispiel 7

[0035] Diese Gruppe von Experimenten wurde zur Untersuchung der Wirkung des CO/H_2 -Verhältnisses auf die Bildung der kohlenstoffhaltigen Nanoröhren (CNT) über einem $\text{Co}_x\text{Mg}_y\text{O}$ ($x:y = 0,6:1$)-Katalysator bei 600°C für zwei Stunden entworfen. Der Oxidgemisch-Katalysator wurde bei 500°C kalzinert und bei 850°C reduziert und dann in verschiedenen CO/H_2 -Gemischen bei einer Strömungsrate von 200 cc/min zur Reaktion gebracht.

[0036] Eine Durchsicht der in Tabelle 7 wiedergegebenen Ergebnisse zeigt, dass die größten Mengen an Nanoröhren erreicht wurden, wenn das CO/H_2 -Gemisch einen hohen Anteil an CO enthält und dass die Breite der Strukturen unter diesen Bedingungen auf einem konstanten Niveau bleibt. Wenn Wasserstoff den Hauptanteil der gasförmigen Komponente bildete, zeigte die Ausbeute der hergestellten festen Kohlenstoffe einen schar-

fen Abfall, was mit einem entsprechenden Anstieg der Breite der Nanoröhren einherging. Bevorzugte Bedingungen sind ein CO/H₂-Verhältnis zwischen 39:1 und 2:1. Das am meisten bevorzugte Verhältnis ist zwischen 19:1 und 4:1.

TABELLE 7

CO:H ₂ Verhältnis	(g-CNT/g-Katalysator)	Bereich der Breite der CNT (nm)	mittlere Breite der CNT (nm)
100:1	19.0	4.0–37.0	12.6
39:1	37.0	3.0–25.0	9.5
19:1	38.0	2.5–24.0	8.9
12:1	36.0	2.5–23.0	8.6
9:1	36.0	2.5–23.0	8.6
4:1	35.0	2.5–24.0	8.7
2:1	32.0	4.0–29.0	11.9
1:1	29.0	5.0–39.0	17.0
2:3	17.0	5.0–44.0	20.7
1:2	4.0	5.0–49.0	22.4

Beispiel 8

[0037] In einer weiteren Gruppe von Experimenten haben wir den Effekt der Zusammensetzung des Metallgemisch-Katalysators Co_xMg_yO auf die Wachstumscharakteristik der mehrflächigen graphithaltigen Nanoröhren aus der Zersetzung von CO/H₂ (9:1) bei 600°C für zwei Stunden untersucht. In jedem Fall wurde der Katalysator bei 500°C kalzinert und bei 600°C reduziert.

[0038] Die Betrachtung der in Tabelle 8 gezeigten Ergebnisse zeigt einige wichtige Eigenschaften. Während die maximale Ausbeute an Nanoröhren aus einer Katalysator-Zusammensetzung von Co_xMg_yO (x:y = 0,6:1) erreicht wird, werden die schmalsten Strukturen auf einem Pulver aufgewachsen, bei welchem x:y = 0,1:1 ist.

TABELLE 8

x:y	(g-CNT/g-Katalysator)	Wachstumsrate CNT (g/h)	mittlere Breite der CNT (nm)
0.1	9.0	4.5	5.4
0.2	36.0	18.0	6.2
0.4	39.0	19.5	7.6
0.6	46.0	23.0	8.0

Beispiel 9

[0039] Die in Beispiel 8 berichteten Experimente wurden ausgedehnt, um eine Reaktionszeitspanne in CO/H₂ (9:1) bei 600°C für bis zu 5 Stunden abzudecken. Wie in Tabelle 9 gezeigt ist, wurde in den meisten Fällen die Menge der erzeugten Nanoröhren während der längeren Reaktionszeit wesentlich erhöht, wobei jedoch ein leichter Abfall in der Wachstumsrate andeutet, dass eine Katalysator-Deaktivierung zu einem gewissen Grad auftrat.

[0040] Die mittlere Breite der Nanoröhren scheint unabhängig von der Reaktionszeit zu sein.

TABELLE 9

x:y	(g-CNT/g-Katalysator)	Wachstumsrate CNT (g/h)	mittlere Breite der CNT (nm)
0.1	9.0	1.8	5.6
0.2	52.0	10.4	6.2
0.4	78.0	15.6	7.5
0.6	90.0	18.0	8.0
1.0	65.0	13.0	8.8
1.8	53.0	10.6	10.0

Beispiel 10

[0041] In dieser Gruppe von Experimenten haben wir die Effizienz des $\text{Co}_x\text{Mg}_y\text{O}$ ($x:y = 0,6:1$) Katalysators mit der herkömmlicher Aluminium- und Siliziumdioxidgetragener Co-Systeme bei gleichem Metallanteil untersucht. Die in Tabelle 10 gezeigten Daten zeigen, dass wenn diese jeweiligen Katalysatoren in CO/H_2 (9:1)-Gemischen bei 600°C für zwei Stunden zur Reaktion gebracht wurden, die produzierten Mengen der gewünschten festen Kohlenstoffe bei den herkömmlichen Katalysatorsystemen signifikant niedriger waren. Während die Breite der Nanoröhren unabhängig von der Art des sekundären Metalloxids zu sein scheinen, ist die Tendenz zur Ausbildung ungewünschter „muschelartiger“ Abscheidungen überwältigend bei den Proben, welche entweder Aluminium oder Siliziumdioxid enthalten. Röntgenstrahlbeugungsuntersuchungen (XRD-Untersuchungen) zeigten nur die Anwesenheit von CO_3O_4 in den SiO_2 - und Al_2O_3 getragenen Katalysatorproben. Daraus könnte man schließen, dass die Koexistenz von drei Co-haltigen Oxiden eine Voraussetzung für das Wachstum einer großen Menge von Kohlenstoff-Nanoröhren schmaler Breite durch die Wechselwirkung mit CO/H_2 bei 600°C ist.

TABELLE 10

Katalysator	Reaktive Spezies	(g-CNT/g-Katalysator)	mittlere Breite der CNT (nm)	% Muscheln
$\text{Co}_{0,6}\text{MgO}$	CO_3O_4 - CoMgO_4 - CoMgO_2	45.0	8.0	0
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	CO_3O_4	4.1	7.9	95
Co/SiO_2	CO_3O_4	1.1	7.6	50

Beispiel 11

[0042] In einer weiteren Gruppe von Experimenten haben wir den Einfluss der Reaktionszeit auf die Wachstumscharakteristik mehrflächiger graphithaltiger Nanoröhren aus der Wechselwirkung von $\text{Co}_x\text{Mg}_y\text{O}$ ($x:y = 0,6:1$) mit einem CO/H_2 (9:1)-Gemisch bei 600°C untersucht. Die Metalloxid-Gemische wurden durch Kalzinierung bei 500°C , gefolgt durch Reduktion bei 600°C , hergestellt.

TABELLE 11

Reaktionszeit (h)	(g-CNT/g-Katalysator)	mittlere Breite der CNT (nm)
0.5	10.0	9.6
1.0	21.0	10.8
2.0	45.0	8.0
3.0	59.0	9.2
5.0	89.0	7.2
6.0	92.0	7.3
8.0	97.0	8.0

[0043] Eine Untersuchung der in Tabelle 11 gezeigten Daten zeigt, dass die mittlere Produktionsrate von Nanoröhren bis zu einer Reaktionszeit von 3 Stunden nahezu konstant gehalten wird und nach dieser Zeitspanne beginnt abzufallen.

[0044] Innerhalb der Messgenauigkeit bleibt die Breite der Nanoröhren über die gesamte Reaktionsperiode konstant.

Beispiel 12

[0045] Die Wirkung der reaktiven Gasflussrate über den Katalysator hinsichtlich der Ausbeute und Wachstumscharakteristik der mehrflächigen graphithaltigen Nanoröhren. Die Änderung in der Menge der gebildeten Nanoröhren bei Änderung der Flussrate eines CO/H_2 (9:1)-Gemisches, welches über einen $\text{Co}_x\text{Mg}_y\text{O}$ ($x:y = 0,6:1$)-Katalysator bei 600°C für 5 Stunden geführt wurde, wurde gemessen. Aus den in Tabelle 12 wiedergegebenen Daten kann geschlossen werden, dass die optimale Flussrate zwischen 150 und 250 cc/min auftritt, wobei das am meisten bevorzugte Niveau bei 200 cc/min ist.

[0046] Andererseits war bei den in diesen Experimenten verwendeten Flussraten keine Veränderung der mittleren Breite der erzeugten Nanoröhren erzeugt.

TABELLE 12

CO:H ₂ (9:1) Flussrate (cc/min)	(g-CNT/g-Katalysator)	mittlere Breite der CNT (nm)
100	63.0	7.0
150	79.0	7.1
200	90.0	7.1
250	84.0	7.2

Beispiel 13

[0047] In diesen Experimenten wurde der Co_xMg_yO (x:y = 0,6:1) Katalysator, welcher entsprechend des in Beispiel 6 erzeugten Verfahrens erzeugt wurde, in C₂H₄/H₂-Gemischen bei 600°C für 2 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Mengen der mehrflächigen graphithaltigen Nanoröhren und die mittlere Breite der Strukturen sind in Tabelle 13 angegeben. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die höchsten Mengen an Nanoröhren von einem Reaktionsgas, das pures Ethylen enthält, gebildet wurden. Bei einem steigenden Anteil des Wasserstoffs in der Mischung zeigt die gebildete Menge an Nanoröhren einen entsprechenden Abfall.

TABELLE 13

C ₂ H ₄ :H ₂ Verhältnis	(g-CNT/g-Katalysator)	mittlere Breite der CNT (nm)
1:0	19.0	7.2
9:1	17.0	7.1
4:1	15.0	7.1
1:1	1.0	7.2

Patentansprüche

1. Eine Methode zur Herstellung von mehrflächigen, graphithaltigen, nicht-zylindrischen Nanoröhren, die Folgendes beinhaltet:

i) Reaktion einer Mischung aus CH₄ und O₂ in einem Molverhältnis von 2:1 bei Vorhandensein eines Katalysatorsystems bestehend aus einem Gemisch aus einem Co-haltigen Oxid und mindestens einem Metalloxid der Gruppe II bei einer Temperatur zwischen 350° und 1000° zur Herstellung eines Gemisches aus CO und H₂; und
 ii) Reaktion zumindest eines Teils des Gemisches aus CO und H₂ bei einem Massenverhältnis von 20:1 und bei Vorhandensein eines Katalysatorsystems ohne Träger bestehend aus einem Gemisch aus einem Co-haltigen Metalloxid und einem Metalloxid der Gruppe II bei Temperaturen zwischen 350° und 1000°C, wodurch mehrflächige, graphithaltige Nanoröhren hergestellt werden.

2. Die Methode von Anspruch 1, worin der Katalysator ein Gemisch aus Co₃O₄-Co₂MgO₄-CoMgO₂ ist.

3. Die Methode von Anspruch 1, worin die Temperatur von Schritt ii) zwischen 550°C und 670°C beträgt.

4. Die Methode von Anspruch 1, worin das Gemisch aus CH₄ und O₂ bei einer Temperatur zwischen 450°C und 1000°C reagiert.

5. Die Methode von Anspruch 1, worin das Massenverhältnis von CO zu H₂ etwa 10:1 beträgt.

6. Eine mehrflächige, graphithaltige, nicht-zylindrische Nanoröhre bestehend aus Plättchen, die im Wesentlichen parallel zur Wachstumsachse der Nanoröhre ausgerichtet sind und eine Kristallinität zwischen 90% und 100% aufweisen, wobei die Entfernung zwischen Graphitplättchen zwischen 0.335 nm und 0.4 nm beträgt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

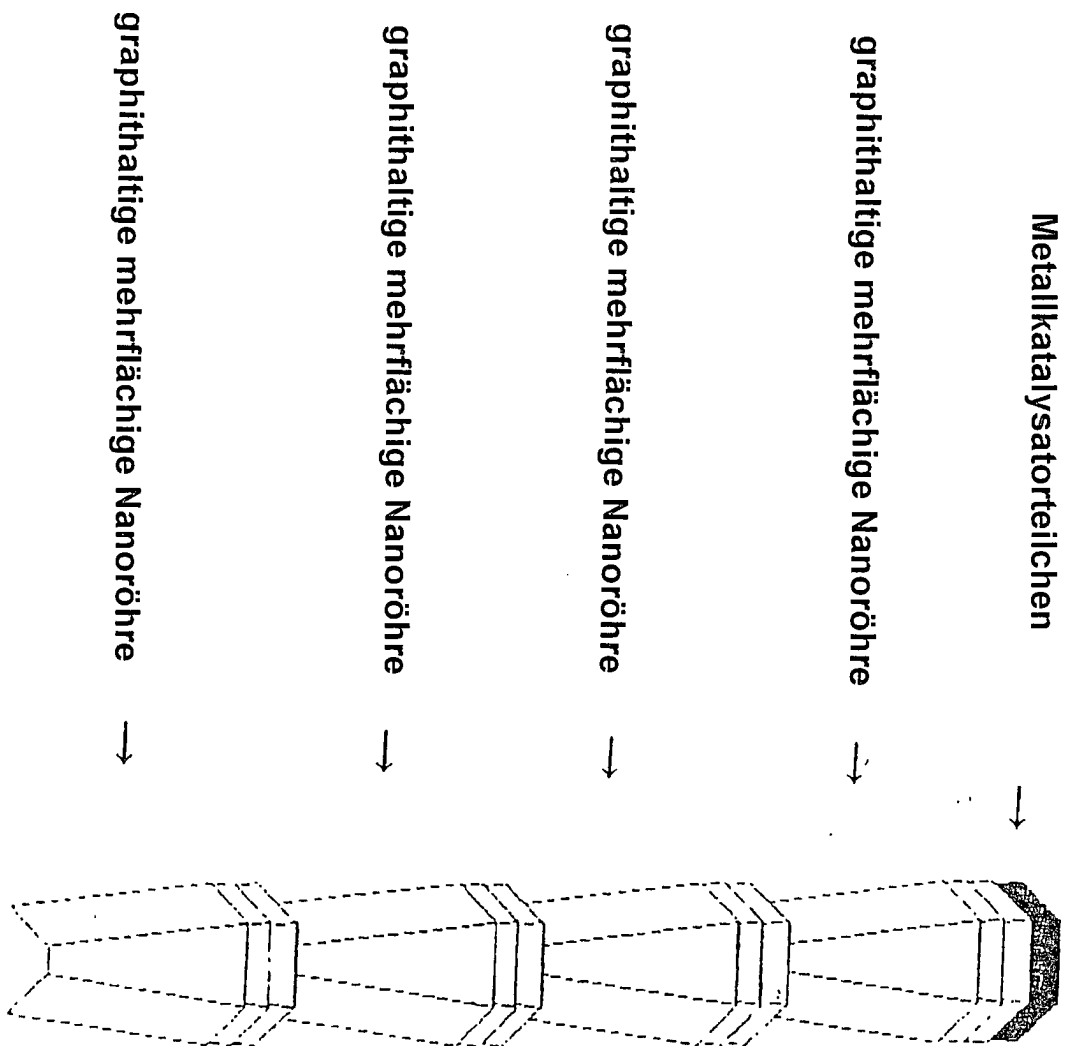


Fig. 1