



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 35 875 T2 2008.04.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 192 104 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 35 875.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/15362**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 939 548.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/073205**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **07.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.04.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C01B 31/02 (2006.01)**  
**B01J 23/86 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**137206 P 02.06.1999 US**

**389553 03.09.1999 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**The Board of Regents of the University of  
Oklahoma, Norman, Okla., US**

(72) Erfinder:

**RESASCO, Daniel E., Norman, OK 73072, US;  
KITIYANAN, Boonyarach, Norman, OK 73069, US;  
HARWELL, Jeffrey H., Norman, OK 73069, US;  
ALVAREZ, Walter, Norman, OK 73069, US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENSTOFFNANORÖHREN UND KATALYSATOREN  
DAFÜR**

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 vorliegende Patentanmeldung ist eine Teilfortführungsanmeldung der US-Patentanmeldung 09/389 553 (eingereicht am 3. September, 1999) und der US-Patentanmeldung 60/137 206 (eingereicht am 2. Juni, 1999).

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren und Katalysatoren dafür und betrifft spezieller, Verfahren und Katalysatoren zur Herstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren, ohne darauf beschränkt zu sein.

**[0003]** Kohlenstoff-Nanoröhren (auch bezeichnet als Kohlenstoff-Fibrillen) sind nahtlose Röhren von flächigem Graphit mit vollständigen Fulleren-Cap, die erstmals als mehrschichtige konzentrische Röhren oder mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren entdeckt wurden und erst danach einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren in Gegenwart von Übergangsmetall-Katalysatoren. Kohlenstoff-Nanoröhren haben vielversprechende Anwendungen gezeigt, einschließlich elektronische Bauelemente im Nonobereich, Materialien hoher Festigkeit, Feldelektronenemission, Messspitzen für Rasterelektronenmikroskopie und Gasspeicherung.

**[0004]** Im Allgemeinen sind einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren gegenüber mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren zur Anwendung bei diesen Einsätzen bevorzugt, weil sie weniger Fehler aufweisen und daher fester sind und leitfähiger als mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren mit ähnlichem Durchmesser. Fehler treten weniger wahrscheinlich in einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren auf als in mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, da mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren gelegentliche Fehler durch Ausbildung von Brücken zwischen ungesättigten Kohlenstoff-Valenzen überleben können, während einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren keine benachbarten Wände haben, um Fehler zu kompensieren.

**[0005]** Die Verfügbarkeit dieser neuartigen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in Mengen, die für eine praktische Technologie erforderlich sind, ist jedoch noch immer problematisch. Großtechnische Prozesse für die Erzeugung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren hoher Qualität sind immer noch gesucht.

**[0006]** Gegenwärtig gibt es drei wesentliche Vorgehensweisen für die Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren. Diese schließen die Laser-Ablation von Kohlenstoff ein (Thess, A. et al., Science 273, 483 (1996), Die elektrische Bogenentladung eines Graphitstabes (Journet, C. et al., Nature 388, 756 (1997)) und die chemische Gasphasenabscheidung von Kohlenwasserstoffen (Ivanow, V. et al., Chem. Phys. Lett 223, 329 (1994); Li A. et al., Science 274, 1701 (1996)). Die Herstellung mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren durch katalytische Kohlenwasserstoff-Spaltung erfolgt gegenwärtig in einem kommerziellen Umfang (US-P-5 578 543), während sich die Herstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren mit Methoden des Lasers (Rinzler, A.G. et al., Appl. Phys. A. 67, 29 (1998)) und Lichtbogens (Haffner, J.H. et al., Chem. Phys. Lett. 296, 195 (1998)) noch immer in der Größenordnung von Gramm befindet.

**[0007]** Anders als bei den Laser- und Lichtbogen-Methoden scheint die Kohlenstoff-Dampfphasenabscheidung über Übergangsmetall-Katalysatoren mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren als Hauptprodukt anstelle einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren zu erzeugen. Allerdings hat es einen gewissen Erfolg bei der Herstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren aus dem katalytischen Kohlenwasserstoff-Spaltprozess gegeben. Dai et al. (Dai, H. et al., Chem. Phys. Lett. 260, 471 (1996)) demonstrieren gewebeähnliche, einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, die aus der Disproportionierung von Kohlenmonoxid (CO) mit einem Molybdän (Mo)-Katalysator resultieren, der auf bis zu 1.200°C erhitzten Aluminiumoxid geträgert ist. Nach den veröffentlichten elektronenmikroskopischen Abbildungen haftet das Mo-Metall eindeutig an den Nanoröhren an deren Spitzen. Der veröffentlichte Durchmesser einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren variiert im Allgemeinen von 1 nm bis 5 nm und scheint durch die Mo-Partikelgröße kontrolliert zu werden. Katalysatoren, die Eisen, Cobalt oder Nickel enthalten, sind bei Temperaturen zwischen 850° und 1.200°C zur Erzeugung mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren verwendet worden (US-P-4 663 230). In neuerer Zeit wurden schnurähnliche Bündel von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren aus dem thermischen Cracken von Benzol mit Eisenkatalysator und Schwefelzugabe bei Temperaturen zwischen 1.100° und 1.200°C erzeugt (Cheng, H.M. et al., Appl. Phys. Lett. 72, 3282 (1998); Cheng, H.M. et al., Chem. Phys. Lett. 289, 602 (1998)). Die synthetisch dargestellten einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren sind grob zu Bündeln ausgerichtet und miteinander ähnlich wie diejenigen verwebt, wie sie bei der Methode der Laser-Verdampfung oder Methode der elektrischen Entladung erhalten werden.

**[0008]** Die Verwendung von Laser-Targets, welche ein oder mehrere Übergangsmetalle der Gruppe VI oder

Gruppe VIII aufweisen, wurde zur Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren vorgeschlagen (WO98/39250). Ebenfalls wurde in der US-P-5 707 916 die Verwendung von Metallkatalysatoren vorgeschlagen, die Eisen aufweisen und mindestens ein Element, das ausgewählt ist aus der Gruppe V (V, Nb und Ta), VI (Cr, Mo und W), VII (Mn, Tc und Re) oder die Lanthanide. Allerdings haben Methoden unter Verwendung dieser Katalysatoren gezeigt, dass sie keine Mengen an Nanoröhren mit hohem Anteil einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren im Vergleich zu mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren erzeugen.

**[0009]** Darüber hinaus nehmen die Separationsschritte, die dem Reaktionsschritt vorangehen oder folgen, den größten Teil der Investitions- und Betriebskosten für die Erzeugung der Kohlenstoff-Nanoröhren in Anspruch. Daher kann die Reinigung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und Kontaminanten (d.h. von amorphem und graphitischem Kohlenstoff) weitaus zeitaufwändiger und kostspieliger sein, als die eigentliche Erzeugung der Kohlenstoff-Nanoröhren.

**[0010]** Darüber hinaus besteht eine der größten Einschränkungen in der gegenwärtigen Technologie darin, dass man nicht in der Lage ist, eine einfache und direkte quantitative Bestimmung der verschiedenen Formen des in einer speziellen Synthese erhaltenen Kohlenstoffs zu erhalten. Die am Meisten verbreitete Methode zur Charakterisierung ist gegenwärtig die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die zur Bestimmung des Anteils der in einer speziellen Probe vorhandenen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren eingesetzt wird. Allerdings kann die Transmissionselektronenmikroskopie lediglich eine qualitative Beschreibung des erzeugten Typs der Kohlenstoff-Spezies liefern. Es ist kaum zu ermitteln, wie repräsentativ eine bestimmte transmissionselektronenmikroskopische Abbildung für eine Gesamtproduktion sein kann. Halbquantitative Bestimmungen der Verteilung der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies in einer Probe mit irgendeiner statistischen Signifikanz zu erhalten, ist zeitaufwändig, und die Methode, die Transmissionselektronenmikroskopie einzusetzen, ließ sich nicht als eine routinemäßige Qualitätskontrolle in Verfahren im großen Maßstab anwenden.

**[0011]** Daher sucht man nach neuartigen und verbesserten Methoden zum Herstellen von Nanoröhren, welche die Synthese kommerzieller Menge von weitgehend reinen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und dieses bei niedrigeren Temperaturen als bisher veröffentlicht wurde, in der Lage sind, sowie nach Methoden zur direkten quantitativen Bestimmung der verschiedenen Formen des in der speziellen Synthese erhaltenen Kohlenstoffes. Auf solche Methoden zum Herstellen von Nanoröhren und zur quantitativen Bestimmung der Syntheseprodukte richtet sich die vorliegende Erfindung.

**[0012]** In den Derwent Abstract Nr. 1999-366878 wird ein Aufziehen von Kohlenstoff-Nanoröhren aus einer Oberfläche eines Basismaterials durch Erhitzen bis 400° bis 800°C offenbart, wobei die Oberfläche des Basismaterials eine Dispersion ultrafeiner Katalysatorpartikel enthält.

**[0013]** Brotons. et al., offenbaren in "Catalytic Influence of Zweimetallische Phasen for the Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Bd. 116, S. 397–403 (1997) die Verwendung zweimetallischer Systeme von Co für die durch Metall vermittelte Synthese einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren.

**[0014]** Die WIPO-Veröffentlichung Nr. WO 00/1 71 02 (veröffentlicht am 30. März, 2000) offenbart die synthetische Darstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren mit Hilfe der katalytischen Abscheidung sowohl von Kohlenmonoxid als auch Ethylen über einen geträgerten Metallkatalysator.

**[0015]** Che, et al., "Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method", Chem. Mater., Bd. 10, S. 260–267 (1998) offenbaren eine Vorgehensweise zum Herstellen von graphitischer Kohlenstoff-Nanofaser und Nanoröhren-Gruppen. Die Vorgehensweise umfasst die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) auf der Grundlage der Synthese von Kohlenstoff im Inneren der Poren einer Aluminiumoxid-Matrixmembran mit oder ohne einen Ni-Katalysator.

**[0016]** Chen, et al., offenbaren in "Growth of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO Catalyst", Carbon, Bd. 1, Nr. 10–11, S. 1495–1501 (1997), dass Kohlenstoff-Nanoröhren mit kleinem und gleichmäßigem Durchmesser aus der katalytischen Zersetzung von CH<sub>4</sub> oder CO unter Verwendung eines Ni-MgO-Katalysators hergestellt werden können.

**[0017]** Govindaraj et al., offenbaren in "Carbon Structures Obtained by the Disproportionation of Carbon Monoxide over Nickel Catalysts", Materials Research Bulletin, Bd. 33 Nr. 4, S. 663–667 (1998), dass Kohlenstoff-Nanoröhren durch Disproportionierung von CO über Ni/MgO bei 700°C erhalten werden können.

**[0018]** Hernati et al., offenbaren in "Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes Using Zeolite Support", Zeolites, Bd. 17, S. 416–423 (1996) die Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren mit Fulleren-ähnlicher Struktur unter Verwendung verschiedener Zeolithe als Katalysatorträger.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0019]** Die Erfindung wird in den unabhängigen Ansprüchen 1, 33, 37 und 39 sowie in den Ansprüchen beschrieben, die von diesen unabhängigen Ansprüchen abhängig sind. Weiterhin wird die Erfindung nachfolgend beschrieben.

**[0020]** Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Katalysatoren und Verfahren zum Herstellen von Kohlenstoff-Nanoröhren gewählt, bei denen die Fehler und Nachteile nach dem Stand der Technik vermieden werden. In großen Zügen umfasst das Verfahren das Kontaktieren von metallischen, katalytischen Partikeln mit einer wirksamen Menge eines Kohlenstoff enthaltenden Gases bei einer ausreichenden Temperatur in einer Reaktorzelle, um katalytisch Kohlenstoff-Nanoröhren herzustellen derart, wobei der wesentliche Anteil der Kohlenstoff-Nanoröhren einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren sind und die metallischen, katalytischen Partikel ein Metall der Gruppe VIII einschließen, ausgenommen Eisen, und ein Metall der Gruppe VIb.

**[0021]** Ferner wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Bestimmen der Katalysator-Zusammensetzung und Reaktionsbedingungen für die Optimierung der Erzeugung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren gewährt. In großen Zügen umfasst das Verfahren das Kontaktieren einer Probe eines Kohlenstoff-Nanoröhren enthaltenden Produktes mit einer wirksamen Mengen eines Sauerstoff enthaltenden Gases in einer Reaktorzelle, um in der Probe vorhandenen Kohlenstoff zu oxidieren, während die Temperatur im Inneren der Reaktorzelle erhöht wird. Die Menge an Kohlendioxid, die von der Probe freigesetzt wird, wird gemessen und die in der Probe vorhandenen speziellen Kohlenstoff-Spezies anhand des aus der Probe bei vorgegebenen Temperaturen freigesetzten Kohlendioxids ermittelt. Die Katalysator-Zusammensetzung und/oder Reaktionsbedingungen werden solange geändert, bis einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren in wesentlich höheren Anteilen als alle anderen Kohlenstoff-Spezies in der Probe des die Nanoröhren enthaltenden Produktes vorliegen.

**[0022]** In einem der Aspekte der Erfindung ist das metallische, katalytische Partikel ein zweimetallischer Katalysator, der auf einem Träger abgeschieden ist, wie beispielsweise Siliciumdioxid. Das Verhältnis des Metalls der Gruppe VIII zu dem Metall der Gruppe VIb in dem zweimetallischen Katalysator liegt im Bereich von etwa 1:5 bis etwa 2:1.

**[0023]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Gewährung eines Verfahrens für die Herstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren in größeren Mengen und bei niedrigeren Temperaturen.

**[0024]** Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Gewährung von Verfahren zum quantitativen Bestimmen der verschiedenen Kohlenstoffformen, einschließlich einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und amorpher Kohlenstoff, die in einer Probe vorhanden sind, wodurch die Selektivität eines speziellen Katalysators ermittelt und die Reaktionsbedingungen zum Erzeugen von Kohlenstoff-Nanoröhren optimiert werden.

**[0025]** Andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden detaillierten Beschreibung beim Lesen in Verbindung mit den beigefügten Figuren und den angefügten "Patentansprüchen offensichtlich.

#### Beschreibung der Zeichnungen

**[0026]** Es zeigen:

**[0027]** [Fig. 1](#) eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren aus einer durch einen CO/Mo-Katalysator auf SiO<sub>2</sub> bei etwa 700°C katalysierten CO-Disproportionierung (etwa 100.000-fache Vergrößerung);

**[0028]** [Fig. 2](#) eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der in [Fig. 1](#) eingesetzten Probe bei höherer Auflösung (etwa 400.000-fache Vergrößerung), die Bündel von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNT) zeigt;

- [0029] [Fig. 3](#) eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der in [Fig. 1](#) eingesetzten Probe, die in Bündeln wachsende, ausgerichtete einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren zeigt;
- [0030] [Fig. 4](#) eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der in [Fig. 1](#) eingesetzten Probe, die eine Draufsicht auf ein Bündel von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren zeigt;
- [0031] [Fig. 5](#) eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung der in [Fig. 1](#) eingesetzten Probe, die ein Bündel von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren zeigt, die aus der katalytischen Oberfläche herausgewachsen sind;
- [0032] [Fig. 6](#) ein temperaturprogrammiertes Oxidationsprofil der Produkte aus der CO-Disproportionierung, die durch einen Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei etwa 700°C katalysiert wird;
- [0033] [Fig. 7](#) ein temperaturprogrammiertes Oxidationsprofil von Produkten aus der CO-Disproportionierung, die durch einen Co-Katalysator auf SiO<sub>2</sub>, einen Mo-Katalysator auf SiO<sub>2</sub> und einen Co:Mo-Katalysator auf SiO<sub>2</sub> bei etwa 700°C katalysiert wird;
- [0034] [Fig. 8](#) ein temperaturprogrammiertes Oxidationsprofil der Produkte aus der CO-Disproportionierung, die durch Co:Mo-Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub> bei etwa 700°C katalysiert wird, worin das Molverhältnis von Co zu Mo variiert ist;
- [0035] [Fig. 9](#) ein temperaturprogrammiertes Oxidationsprofil von Produkten aus der CO-Disproportionierung, die durch einen Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-Katalysator katalysiert wird, worin die Reaktionstemperatur variiert ist;
- [0036] [Fig. 10](#) ein temperaturprogrammiertes Oxidationsprofil von Produkten aus der CO-Disproportionierung, die durch einen Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei etwa 700°C katalysiert wird, und worin der prozentuale CO-Anteil in dem Kohlenstoff enthaltenden Gas, das in der CO-Disproportionierung verwendet wird, variiert ist;
- [0037] [Fig. 11](#) ein temperaturprogrammiertes Oxidationsprofil von Produkten aus der CO-Disproportionierung, die durch einen Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei etwa 700°C katalysiert wird und in der die Reaktionszeit der CO-Disproportionierung variiert ist;

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

- [0038] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf Katalysatoren und Verfahren zum Herstellen größerer Mengen von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, indem eine wirksame Menge eines Kohlenstoff enthaltenden Gases über zweimetallische, katalytische Partikel, die bei relativ niedrigen Temperaturen geleitet wird, die mindestens einen Teil der Gruppe VIII und mindestens ein Metall der Gruppe VIb aufweisen; und richtet sich auf ein Verfahren für eine zuverlässige quantitative Messung der Ausbeute an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, die in einen Kohlenstoff-Nanoröhren enthaltenden Produkt vorhanden sind.
- [0039] In großen Zügen umfasst das Verfahren zum Herstellen einwandiger Nanoröhren das Kontaktieren von zweimetallischen, katalytischen Partikeln, die ein Metall der Gruppe VIII und Gruppe VIb aufweisen, mit einer wirksamen Menge eines Kohlenstoff enthaltenden Gases in einem Reaktor, der bis zu einer Temperatur von etwa 500° bis etwa 1.200°C und bevorzugt etwa 600° bis etwa 850°C und mehr bevorzugt etwa 650° bis etwa 750°C und am Meisten bevorzugt etwa 700°C erhitzt ist. Das Kohlenstoff enthaltende Gas kann dem Reaktor kontinuierlich zugeführt werden, oder das Kohlenstoff enthaltende Gas kann in dem Reaktor in einer stehenden Atmosphäre gehalten werden.
- [0040] Die Formulieren "eine wirksame Menge eines Kohlenstoff enthaltenden Gases", wie sie hierin angewendet wird, bedeutet eine gasförmige Kohlenstoff-Spezies, die in ausreichenden Mengen vorhanden ist, um zu einer Abscheidung von Kohlenstoff auf den metallischen, katalytischen Partikeln bei erhöhten Temperaturen zu führen, wie sie hierin nachfolgend beschrieben werden, woraus die Erzeugung von Kohlenstoff-Nanoröhren resultiert.
- [0041] Die hierin beschriebenen metallischen, katalytischen Partikel schließen eine Katalysatorkomponente ein. Der in der vorliegenden Erfindung bereitgestellte und eingesetzte Katalysator ist zweimetallisch. Der zweimetallische Katalysator enthält mindestens ein Metall der Gruppe VIII, einschließlich Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt und Mischungen davon und ausgenommen Fe und enthält mindestens ein Metall der Gruppe VIb, einschließlich Cr, W, Mo und Mischungen davon. Spezielle Beispiele für zweimetallische Katalysatoren, die in der vorliegenden Erfindung zum Einsatz gelangen können, schließen ein: Co-Cr, Co-W, Co-Mo, Ni-Cr, Ni-W, Ni-Mo,

Ru-Cr, Ru-W, Ru-Mo, Rh-Cr, Rh-W, Rh-Mo, Pd-Cr, Pd-W, Pd-Mo, Ir-Cr, Ir-W, Ir-Mo, Pt-Cr, Pt-W, und Pt-Mo. Besonders bevorzugte Katalysatoren der vorliegenden Erfindung umfassen Co-Mo, Co-W, Ni-Mo und Ni-W.

**[0042]** Zwischen den zwei Metallkomponenten des zweimetallischen Katalysators besteht ein Synergismus insofern, dass metallische, katalytische Partikel, die den zweimetallischen Katalysator enthalten, sehr viel wirksamere Katalysatoren für die Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren sind als metallische, katalytische Partikel, die entweder ein Metall der Gruppe VIII oder ein Metall der Gruppe VIb als den Katalysator enthalten. Diese bei dem metallischen Katalysator beobachtete synergistische Wirkung wird nachfolgend detaillierter beschrieben.

**[0043]** Ebenfalls beeinflusst das Verhältnis des Metalls der Gruppe VIII zu dem Metall der Gruppe VIb in den metallischen, katalytischen Partikeln die selektive Erzeugung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung. Das Verhältnis des Metall der Gruppe VIII zu dem Metall der Gruppe VIb beträgt bevorzugt etwa 1:10 bis etwa 15:1 und mehr bevorzugt etwa 1:5 bis etwa 2:1. Im Allgemeinen wird die Konzentration des Metalls der Gruppe VIb (z.B. Mo) die Konzentration des Metalls der Gruppe VIII (z.B. Co) in den für die selektive Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren eingesetzten metallischen, katalytischen Partikeln überschreiten.

**[0044]** Die metallischen, katalytischen Partikel können mehr als nur ein Metall aus der jeweiligen Gruppe VIII und VIb aufweisen, solange mindestens ein Metall aus jeder Gruppe vorhanden ist. Beispielsweise können die metallischen, katalytischen Partikel aufweisen: (1) mehr als ein Metall der Gruppe VIII und ein einzelnes Metall der Gruppe VIb, (2) ein einzelnes Metall der Gruppe VIII und mehr als ein Metall der Gruppe VIb oder (3) mehr als ein Metall der Gruppe VIII und mehr als ein Metall der Gruppe VIb.

**[0045]** Der zweimetallische Katalysator lässt sich durch einfaches Mischen der zwei Metalle herstellen. Der zweimetallische Katalysator kann auch in situ durch Zersetzung einer Präkursorverbindung erzeugt werden, wie beispielsweise Bis-(cyclopentadienyl)-Cobalt- oder Bis(cyclopentadienyl)-Molybdänchlorid.

**[0046]** Der Katalysator wird bevorzugt auf einem Träger abgeschieden, wie beispielsweise: Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), MCM-41 (Mobil Crystalline Material-41), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), MgO, Mg(Al)O (Aluminium-stabilisiertes Magnesiumoxid),  $\text{ZrO}_2$ , Molekularsieb-Zeolithe oder andere oxidische Träger, die auf dem Fachgebiet bekannt sind.

**[0047]** Das metallische, katalytische Partikel, d.h. der auf dem Träger abgeschiedene Katalysator, kann hergestellt werden durch Verdampfen der Metallmischungen über flachen Substraten, wie beispielsweise Quarz, Glas, Silicium und oxidierten Silicium-Oberflächen in einer dem Fachmann auf dem Gebiet bekannten Weise.

**[0048]** Die Gesamtmenge des auf dem Träger abgeschiedenen zweimetallischen Katalysators kann stark variieren, wobei die Menge in der Regel etwa 1% bis etwa 20% des Gesamtgewichts des metallischen, katalytischen Partikels beträgt und mehr bevorzugt etwa 3% bis etwa 10 Gew.% des metallischen, katalytischen Partikels.

**[0049]** In einer alternativen Version der Erfindung braucht der zweimetallische Katalysator nicht auf einem Träger abgeschieden zu werden, in welchem Fall die Metallkomponenten im Wesentlichen etwa 100% des metallischen, katalytischen Partikels ausmachen.

**[0050]** Beispiele für geeignete Kohlenstoff enthaltende Gase schließen ein: aliphatische Kohlenwasserstoffe, sowohl gesättigt als auch ungesättigt, wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan, Hexan, Ethylen und Propylen; Kohlenmonoxid; saustoffhaltige Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Aceton, Acetylen und Methanol; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol, Benzol und Naphthalen; sowie Mischungen der vorgenannten, wie beispielsweise Kohlenmonoxid und Methan. Die Verwendung von Acetylen fördert die Bildung mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren, während CO und Methan die bevorzugten Beschickungsgase für die Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren sind. Das Kohlenstoff enthaltende Gas kann wahlweise mit einem Verdünnungsgas gemischt werden, wie beispielsweise Helium, Argon oder Wasserstoff.

**[0051]** In einer bevorzugten Version der Erfindung werden die zweimetallischen, katalytischen Partikel im Inneren einer Reaktorzelle abgeschieden, wie beispielsweise einem Quarzrohr, das im Inneren eines Ofens oder Trockenschanks angeordnet ist und wobei das Kohlenstoff enthaltende Gas in die Reaktorzelle eingeleitet wird. Alternativ kann die Probe durch Mikrowellenstrahlung erhitzt werden. Das Verfahren kann kontinuierlich sein, wobei die metallischen, katalytischen Partikel und das Kohlenstoff enthaltende Gas kontinuierlich zuge-

führt und im Inneren des Reaktionsapparates gemischt werden, oder der Prozess kann ein Chargenprozess sein, wobei das Kohlenstoff enthaltende Gas und die metallischen, katalytischen Partikel im Inneren der Reaktorzelle abgeschieden und darin für die Dauer der Reaktionszeit gehalten werden.

**[0052]** Alternativ können die metallischen, katalytischen Partikel mit Elektroden in einem Lichtbogen-Entladungssystem zur Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren und/oder mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren gemischt werden. Alternativ können die metallischen, katalytischen Partikel in einem System verwendet werden, das einer Plasmaentladung ausgesetzt ist, die durch Mikrowellen eingeleitet wird. Nach Beendigung des katalytischen Prozesses werden die metallischen, katalytischen Partikel und die Nanoröhren aus dem Reaktionsapparat entnommen. Die Nanoröhren werden von den metallischen, katalytischen Partikeln mit Hilfe von Methoden abgetrennt, die dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind. Eine weitere Diskussion solcher Methoden zum Abtrennen der Kohlenstoff-Nanoröhren von den metallischen, katalytischen Partikeln wird hierin als nicht erforderlich angesehen.

**[0053]** Die einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, die hierin erzeugt werden, haben im Allgemeinen einen Außendurchmesser von etwa 0,7 nm bis etwa 5 nm. Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, die hierin erzeugt werden, haben im Allgemeinen einen Außendurchmesser von etwa 2 nm bis etwa 50 nm.

**[0054]** Die Methode zum Erhalten einer zuverlässigen quantitativen Messung der Ausbeute an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren ist direkt und leicht durchführbar, so dass Änderungen in der Selektivität oder der stationären Erzeugung leicht nachgewiesen werden können, was die Reproduzierbarkeit und Qualitätskontrolle erleichtert. Diese Methode basiert auf der "temperaturprogrammierten Oxidation" (TPO) (Krishnankutty, N. et al., *Catalysis Today*, 37, 295 (1997)). Diese Methode wird häufig zur Einschätzung der Kristallinität von Kohlenstoff angewendet und beruht auf dem Gedanken, dass die stark graphitischen Materialien gegenüber Oxidation beständiger sind als solche, die eine kristalline Nahordnung besitzen. In der vorliegenden Erfindung wird diese Methode so ausgelegt, dass eine Methode zur Bestimmung der Selektivität in der Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren gegenüber mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren geboten wird, sowie für die prozentualen Anteile der gesamten Feststoffherzeugung, zu der die jeweilige Kohlenstoff-Spezies beiträgt, einschließlich nicht nur einwandige und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, sondern auch amorphe und graphitische Kohlenstoff-Spezies. Daher ermöglicht diese Methode in Kombination mit der Methode für die Erzeugung von Kohlenstoff-Nanoröhren entsprechend der vorstehend detaillierten Beschreibung die kontrollierte Erzeugung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren. Allerdings gilt als selbstverständlich, dass diese Methode auch für die Analyse jeder beliebigen Probe angewendet werden kann, die Kohlenstoff-Nanoröhren enthält.

**[0055]** In großen Zügen umfasst das Verfahren das Überleiten eines kontinuierlichen Stroms eines Sauerstoff enthaltenden Gases, das in einem Trägergas verteilt ist, wie beispielsweise 5% Sauerstoff in Helium, über eine Kohlenstoff-Nanoröhren enthaltende Probe, beispielsweise ein Kohlenstoff-Niederschlag enthaltender Katalysator, während die Temperatur linear von Umgebungstemperatur bis etwa 800°C erhöht wird. Das Sauerstoff enthaltende Gas wird in einer Menge freigestellt, die für die Oxidation der in der Probe vorhandenen Kohlenstoff-Spezies wirksam ist. Die Oxidation einer Kohlenstoff-Spezies führt zu der Entwicklung von Kohlendioxid, wobei jede Kohlenstoff-Spezies, wie beispielsweise einwandige oder mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, amorpher Kohlenstoff oder Graphit, bei einer anderen Temperatur oxidiert wird. Die Entwicklung von CO<sub>2</sub>, das durch die Oxidation der jeweils in der Probe vorhandenen Kohlenstoff-Spezies erzeugt wird, wird mit Hilfe eines Massenspektrometers überwacht. Das abgegebene Kohlendioxid wird quantitativ bestimmt durch Kalibrieren mit Impulsen bekannter Menge von reinem Kohlendioxid und Oxidation bekannter Mengen von Graphit, wodurch eine direkte Messung der Kohlenstoffmenge erhalten wird, die bei der jeweiligen Temperatur oxidiert wird. Das bedeutet, jedes Mol Kohlendioxid, das mit Hilfe des Massenspektrometers nachgewiesen wird, entspricht einem Mol an Kohlenstoff der speziellen Spezies, die bei einer vorgegebenen Temperatur oxidiert wird.

**[0056]** Diese quantitative Methode, die die Anwendung der "temperaturprogrammierten Oxidation" umfasst und nachfolgend als die "Methode der temperaturprogrammierten Oxidation" bezeichnet wird, eignet sich besonders für die quantitative Charakterisierung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren, da einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren in einem relativ schmalen Temperaturbereich oxidiert werden, der oberhalb der Temperatur der Oxidation von amorphem Kohlenstoff und unterhalb der Temperatur der Oxidation von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und graphitischem Kohlenstoff liegt. Beispielsweise ist gezeigt worden, dass bei dieser Methode die Oxidationstemperatur von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren etwa 100°C höher ist als die der C<sub>60</sub>-Fullerene und etwa 100°C niedriger als die mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren. Ein ähnliches Ergebnis ist mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) (Rinzler, A.G. et al., *Appl. Phys. A*, 67, 29 (1998)) erhalten worden, was die Eignung dieser Methode für die quantitative Bestimmung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren bestätigt.

**[0057]** Die hierin beschriebene Methode der Analyse der temperaturprogrammierten Oxidation kann auf einem Schnelltest unterschiedlicher Katalysator-Formulierungen und Betriebsbedingungen für Herstellungsverfahren von Nanorohr zur Optimierung der Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren angewendet werden. Beispielsweise lassen sich mit Hilfe der temperaturprogrammierten Oxidation das Optimum von in den metallischen, katalytischen Partikeln vorhandenem zweimetallischen Katalysator sowie das optimale Molverhältnis der zwei Metalle bestimmen. Die temperaturprogrammierte Oxidation kann auch angewendet werden, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren, wie beispielsweise Temperatur, Zeit und Konzentration von Kohlenstoff in dem Kohlenstoff enthaltenen Gas. Beispielsweise veranschaulichen die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Oxidation von Produkten, die bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gefahren wurden, dass die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff mit abnehmender Temperatur zunimmt, dass die Selektivität zur Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren bei niedrigen Temperaturen jedoch geringer ist. Daher kann die temperaturprogrammierte Oxidation angewendet werden, um die optimale Reaktionstemperatur für den jeweiligen speziellen Katalysator herauszufinden.

**[0058]** Damit versteht sich jetzt von selbst, dass, obgleich die Optimierung der Erzeugung von einwandigem Kohlenstoff-Nanorohr hierin detailliert diskutiert wurde, die gleiche Methode zur Optimierung der Erzeugung von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren angewendet werden kann.

**[0059]** Die Menge an Graphit, amorphem Kohlenstoff und andere Kohlenstoffesten, die während des katalytischen Prozesses gebildet werden, werden auf Grund der verringerten Temperaturen, die zum Einsatz gelangen auf ein Minimum herabgesetzt. Die Gewichtsmenge an Graphit oder amorphem Kohlenstoff, die erzeugt wird, ist geringer als etwa 40 Gew.% des gesamten festen Materials, das während dieses Prozesses gebildet wird, und beträgt mehr bevorzugt weniger als etwa 10%. Am Meisten bevorzugt beträgt die Menge an Graphit, amorphem Kohlenstoff und anderen festen Kohlenstoff-Resten bis zu weniger als etwa 5% des gesamten festen Produkts des katalytischen Prozesses.

**[0060]** Die Methode der temperaturprogrammierten Oxidation, wie sie hierin beschrieben wird, scheint die erste beschriebene Methode zu sein, die über die Fähigkeit verfügt, nicht nur bestimmen zu können, welche Kohlenstoff-Spezies in einer Probe vorhanden ist, sondern auch den prozentualen Anteil der in der Probe jeweils vorhandenen Kohlenstoff-Spezies zu bestimmen. Dieses ist besonders hilfreich bei der Festlegung, welche etwaigen Reinigungsschritte vor Gebrauch der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in den verschiedenen Anwendungen auszuführen sind. Da die Reinigungsschritte zeitaufwändiger und kostenaufwändiger sein können, als die eigentliche Erzeugung von Kohlenstoff-Nanorohr selbst, ist die Bedeutung der Methode der temperaturprogrammierten Oxidation klar offensichtlich.

**[0061]** Die hierin erzeugten Nanoröhren lassen sich in einer Vielzahl von Anwendungen einsetzen. Beispielsweise können sie als Verstärkungen in faserverstärkten Verbundstoffstrukturen oder Hybrid-Verbundstoffstrukturen (d.h. Compositen, die Verstärkungen enthalten, wie beispielsweise Endlosfasern zusätzlich zu Nanoröhren) verwendet werden. Die Composites können ferner Füllstoffe enthalten, wie beispielsweise Carbonblack, Siliciumdioxid und Mischungen davon. Beispiele für verstärkende Matrixmaterialien schließen anorganische und organische Polymere ein, Keramiken (z.B. Portlandzement), Kohlenstoff und Metalle (z.B. Blei oder Kupfer). Sofern die Matrix ein organisches Polymer ist, kann es ein warmhärtendes Harz sein, wie beispielsweise Epoxydharz, Bismaleinimid, Polyimid oder Polyesterharz; ein thermoplastisches Harz; oder ein Reaktions-spritzgusscharz. Die Nanoröhren lassen sich auch zum Verstärken von Endlosfasern verwenden. Beispiele für Endlosfasern, die verstärkt werden können oder in Hybrid-Composites einbezogen werden können, sind Aramid-, Carbon-, Glasfasern und Mischungen davon. Die Endlosfasern können gewebt sein, gewirkt, gekräuselt oder gerade.

**[0062]** Die Erfindung wird unter Bezugnahme der folgenden Beispiele besser verständlich. Allerdings sind die Beispiele lediglich zur Veranschaulichung angestrebter Aspekte der Erfindung auszulegen und nicht zur Einschränkung des Schutzzumfangs der Erfindung.

#### Beispiel 1:

**[0063]** Zweimetallische, katalytische Partikel, die etwa 10 Gew.% Cobalt und Molybdän gemischt (etwa in einem Verhältnis von 1:1) auf einem Siliciumdioxid-Substrat enthalten, worin eine entsprechende Menge an Cobaltnitrat und Ammoniumheptamolybdat-tetrahydrat gemeinsam in deionisiertem Wasser aufgelöst und allmählich auf das Siliciumdioxid aufgetropft werden. Zur Verteilung der Metalle auf Siliciumdioxid wurden ein Keramik-Mörser und Pistell verwendet. Die resultierenden zweimetallischen, katalytischen Partikel wurden sodann bei Umgebungsbedingungen für einige Stunden trocknen gelassen. Die teilweise getrockneten zweime-



tallischen, katalytischen Partikel wurden sodann in einen Trockenschrank bei etwa 80°C für etwa 12 Stunden getrocknet. Die trockenen zweimetallischen, katalytischen Partikel wurden sodann in strömender Luft bei etwa 450°C gegläht.

**[0064]** Bei der Herstellung von Nanoröhren wurden etwa 0,1 g geglähte zweimetallische, katalytische Partikel in einen vertikalen Quarzrohr-Reaktor mit einem Innendurchmesser von etwa 8 mm gegeben. Der vertikale Quarzrohr-Reaktor, der die geglähten zweimetallischen, katalytischen Partikel enthielt, wurde im Inneren eines Ofens angeordnet, der mit einem Thermoelement und einer Temperaturregelung ausgestattet war. In den Reaktionsapparat wurde von oben Wasserstoffgas eingeleitet (etwa 85 cm<sup>3</sup>/min). Die Ofentemperatur wurde linear mit einer Geschwindigkeit von etwa 20°C/min von Raumtemperatur bis etwa 450°C erhöht. Nachdem etwa 450°C erreicht waren, strömte ein Wasserstoffstrom für ungefähr weitere 30 Minuten in den Reaktionsapparat ein. Die Reaktortemperatur wurde sodann in Heliumgas bis etwa 600° bis 700°C erhöht. Anschließend wurde Kohlenmonoxidgas (etwa 50% Kohlenmonoxid/50% Helium) in den Reaktor mit einem Durchsatz von etwa 100 cm<sup>3</sup>/min eingeführt. Die Kontaktdauer von CO mit den geglähten zweimetallischen, katalytischen Partikeln wurde zwischen etwa 15 Minuten und etwa 2 Stunden variiert. Nach dem Kontaktieren über die vorgeschriebene Zeitdauer wurde der Ofen abgeschaltet und das Produkt in Helium bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

**[0065]** Nach der Reaktion schlug die Farbe der Probe in tiefes schwarz um. Für die transmissionselektronenmikroskopische Analyse des Produktes wurde ein Teil des Produktes durch Beschallung mit Ultraschall in destilliertem Wasser suspendiert. Es wurden wenige Tropfen einer solchen Suspension auf Lacey-Kohlenstoff abgeschieden, der auf einem Kupfergitter gehalten wurde. Der Teil des Produktes wurde sodann getrocknet und in einem Transmissionselektronenmikroskop, Modell JEOL JEM-2000FX, bei etwa 200 kV untersucht. Wie in den transmissionselektronenmikroskopischen Abbildungen ([Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#)) gezeigt wird, lässt sich die Menge an erzeugten einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren klar in großen Mengen erkennen. Es wird festgestellt, dass diese einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren grob ausgerichtet als Bündel zusammenliegen. Die transmissionselektronenmikroskopischen Abbildungen zeigen ebenfalls, dass die Bündel aus einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren mit amorphem Kohlenstoff wie bei anderen Methoden beschichtet waren. Die meisten Röhren haben einen Durchmesser von etwa 1 nm, von denen einige größere Durchmesser bis zu etwa 3,2 nm hatten.

**[0066]** Nach der transmissionselektronenmikroskopischen Analyse wurde das Produkt unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops, Modell JEOL JSM-880, untersucht. Die in [Fig. 5](#) dargestellte rasterelektronenmikroskopische Abbildung zeigt die Bündel einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren auf der Oberfläche von Siliciumdioxid.

#### Beispiel 2:

**[0067]** Mit Hilfe der gleichen Methodik, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, wurden ebenfalls metallische, katalytische Partikel hergestellt, die monometallische Katalysatoren von Ni, Co oder Mo geträgert auf Siliciumdioxid enthielten, und deren katalytische Eigenschaften mit denen von metallischen, katalytischen Partikeln verglichen, die zweimetallischen Katalysator enthielten. Nach der Ausführung der gleichen Behandlung in CO bei etwa 700°C entsprechend der Beschreibung in Beispiel 1 und nach Ausführung in der gleichen transmissionselektronenmikroskopischen Analyse wurden auf diesen Proben keine einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt, dass es einen Synergismus zwischen Co und Mo gibt, der die Kombination von zwei Metallen, die getrennt keine einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren bei dieser Temperatur erzeugen können, eine sehr wirksame Formulierung ist.

#### Beispiel 3:

**[0068]** Es wurde eine Reihe von metallischen, katalytischen Partikeln, die etwa 6 Gew.% Co-Mo-bimetallische Katalysatoren enthielten, auf unterschiedlichen Trägern (SiO<sub>2</sub>, MCM-41, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg(Al)O und ZrO<sub>2</sub>) hergestellt und deren Fähigkeiten zur Erzeugung von Nanorohr verglichen, indem die gleiche Methodik der CO-Disproportionierung wie in Beispiel 1 eingesetzt wurde. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst.

#### Beispiel 4:

**[0069]** Nach der gleichen Methode wie in Beispiel 1 wurde festgestellt, dass metallische, katalytische Partikel, die zweimetallischen Co-W-Katalysator abgeschieden auf SiO<sub>2</sub> mit einem Co/W-Molverhältnis von etwa 1,0 enthielten, eine ähnliche Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren wie die der Co-Mo/SiO<sub>2</sub>-metalli-

schen, katalytischen Partikel ergaben. Wie im Fall der Co-Mo-Reihen wurde festgestellt, dass metallische, katalytische Partikel, die lediglich W/SiO<sub>2</sub> ohne Co enthielten, keine einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren erzeugten.

#### Beispiel 5:

**[0070]** Es wurden Kohlenstoff-Spezies, die unter Verwendung von metallischen, katalytischen Partikeln, die etwa 6 Gew.% Co-Mo-zweimetallischen Katalysator (ein Verhältnis von 1:2) enthielten, auf Siliciumdioxid geträgert mit Hilfe der gleichen Methodik der CO-Disproportionierung erzeugt wurden, die in Beispiel 1 beschrieben wurde, mit Hilfe der Methode der temperaturprogrammierten Oxidation analysiert und in [Fig. 6](#) dargestellt.

Tabelle I: Einfluss von Katalysatorträger auf die Morphologie der Kohlenstoff-Abscheidung	
Katalysator	festgestellte Morphologie der Kohlenstoff-Abscheidung
Co:Mo/SiO <sub>2</sub>	überwiegende Menge an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, geringe Mengen an mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphit
Co:Mo/MCM-41	überwiegende Menge an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, geringe Mengen an mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphit
Co:Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	geringe Mengen an ein- und mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphit
Co:Mo/Mg(Al)	geringe Menge an Graphit und geringe Menge an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren
Co:Mo/ZrO <sub>2</sub>	geringe Menge an Graphit und geringe Menge an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

**[0071]** Für die Analyse der temperaturprogrammierten Oxidation wurden etwa 50 mg der aus dem Produkt der CO-Behandlung bei etwa 700°C erhaltenen Probe in eine Quarzröhrenreaktor ähnlich demjenigen gegeben, der in Beispiel 1 eingesetzt wurde. Es wurde in den Reaktionsapparat ein kontinuierlicher Strom von etwa 5% Sauerstoff/95% Helium eingeleitet und die Ofentemperatur von Umgebungstemperatur bis zu etwa 800°C mit einer Geschwindigkeit von etwa 11°C pro Minute erhöht und anschließend für etwa 1 Stunde bei etwa 800°C gehalten. Die CO<sub>2</sub>-Entwicklung wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie gemessen, um die Menge an Kohlenstoffspezies zu bestimmen, die bei der jeweiligen Temperatur oxidiert wurde.

**[0072]** Mit Hilfe der Massenspektrometrie wurde der Partialdruck von CO<sub>2</sub> in dem Quarzrohr gemessen, womit ein willkürlicher Wert erhalten wurde. Dieser Wert wurde sodann normiert, indem der Hintergrundpegel subtrahiert wurde, der nach einer Kalibrierung mit etwa 100 µl-Pulsen von CO<sub>2</sub> und Oxidation bekannter Mengen von Graphit berechnet wurde. Der eingestellte Wert war direkt proportional der Molzahl CO<sub>2</sub>, die bei einer speziellen Temperatur oxidiert wurde, was direkt proportional zu der Molzahl einer speziellen Kohlenstoff-Spezies ist, die in der Probe vorhanden ist. Aus diesen Werten kann der prozentuale Anteil an dem gesamten Feststoffprodukt aus dem katalytischen Prozess berechnet werden, der durch einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren repräsentiert wird.

**[0073]** Das Profil der temperaturprogrammierten Oxidation der auf den metallischen, katalytischen Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-Partikeln erzeugten Kohlenstoff-Spezies (markiert "Co:Mo 1:2") zeigte eine kleine Oxidationsspitze zentriert bei etwa 330°C, die der Oxidation von amorphem Kohlenstoff zugeschrieben wurde, sowie ein größeres Maximum zentriert bei etwa 510°C, das in der Figur mit einem Pfeil markiert ist und der Oxidation einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren zugeschrieben wird.

**[0074]** Ebenfalls wurden mit Hilfe der Methode der temperaturprogrammierten Oxidation zwei Referenzproben untersucht und deren Profile in [Fig. 6](#) einbezogen. Die erste Referenz (gekennzeichnet als "Graphit") war ein Graphitpulver, das mit dem Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-metallischen, katalytischen Partikeln gemischt war. Die Oxidation dieser Form des Kohlenstoffes erfolgte bei sehr hohen Temperaturen, beginnend bei etwa 700°C und abschließend nach einem Halten von etwa 30 Minuten bei etwa 800°C.

**[0075]** Bei der zweiten Referenzprobe handelte es sich um eine kommerzielle Probe einer von gereinigten einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, die von Tubes@Rice (Rice University, Houston, Texas) erhalten wur-

den. Diese Probe wurde in einer flüssigen Suspension von etwa 5,9 g/l bereitgestellt, die ein nichtionisches Tensid Triton X-100 enthielt. Für die Analyse mit der temperaturprogrammierten Oxidation wurden die Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-metallischen, katalytischen Partikel mit der Suspension der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in einem Gewichtsverhältnis von Flüssigkeit/Katalysator von 1:1 imprägniert, um näherungsweise 0,6 Gew.% einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren auf der Probe zu erhalten. Das Profil der temperaturprogrammierten Oxidation dieser imprägnierten Probe (gekennzeichnet als "Tubes@Rice") zeigte zwei Peaks, ein Peak bei niedriger Temperatur, der der Oxidation des Tensids entsprach und einen zweiten Peak bei etwa 510°C, der exakt der Position entsprach, die der Oxidation der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren zuzuschreiben ist. Um festzustellen, ob der erste Peak tatsächlich auf die Oxidation des Tensids zurückzuführen ist, wurde eine identische Probe mit einer Blindlösung vorbereitet, die lediglich das Tensid in der gleichen Konzentration enthielt. Das Profil der temperaturprogrammierten Oxidation (bezeichnet als "Blindlösung") stimmte mit dem ersten Peak des "Tubes@Rice"-Profils überein und demonstriert, dass dieser Peak tatsächlich dem Tensid Triton entsprach.

**[0076]** Die quantitative Bestimmung der Menge an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in der "Tubes@Rice"-Referenzprobe aus dem CO<sub>2</sub>, das nach der Methode der temperaturprogrammierten Oxidation erzeugt wurde, lieferte einen Wert von etwa 0,64 Gew.%, der in guter Übereinstimmung mit der Menge der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren stand, die in der Probe geladen wurden (etwa 0,6 Gew.%). Dieses Ergebnis demonstriert, dass die Methode der temperaturprogrammierten Oxidation der vorliegenden Erfindung zur direkten quantitativen Bestimmung des prozentualen Anteils einer speziellen Kohlenstoff-Spezies angewendet werden kann, wie beispielsweise einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und amorpher Kohlenstoff, die in einem Produkt vorhanden sind, das mit Hilfe der Methode der Erzeugung von Nanoröhren erhalten wird. Gegenwärtig gibt es keine andere Methode zur direkten quantitativen Bestimmung des Anteils an einem festen Gesamtprodukt der Erzeugung von Nanoröhren, der durch eine spezielle Kohlenstoff-Spezies dargestellt wird.

#### Beispiel 6:

**[0077]** Profile der temperaturprogrammierten Oxidation der Produkte aus der durch metallische, katalytische Partikel katalysierten CO-Disproportionierung die die monometallischen Katalysatoren von Co oder Mo geträgert auf Siliciumdioxid enthalten, wurden mit Hilfe des Verfahren erzeugt, das im Beispiel 5 eingesetzt wurde, und wurden mit dem Profil der temperaturprogrammierten Oxidation von Produkten aus der durch den zweimetallischen Katalysator katalysierten Produkten aus der CO-Disproportionierung verglichen. Die Methode der temperaturprogrammierten Oxidation demonstriert eindeutig die synergistische Wirkung, die von Co und Mo gezeigt wird, was auch mit Hilfe der in Beispiel 2 beschriebenen Transmissionselektronenmikroskopie festgestellt wurde.

**[0078]** Wie in [Fig. 7](#) dargestellt wird, zeigt das Profil der temperaturprogrammierten Oxidation der metallische, katalytische Mo/SiO<sub>2</sub>-Partikel (bezeichnet als "Mo") enthaltenden Probe, dass Mo allein keine Kohlenstoff-Nanoröhren erzeugt; das "Mo"-temperaturprogrammierte Oxidationsprofil enthält lediglich einen kleinen Peak bei geringer Temperatur, der dem amorphen Kohlenstoff entspricht. In ähnlicher Weise zeigt das Profil der temperaturprogrammierten Oxidation der Probe, die metallische, katalytische Co/SiO<sub>2</sub>-Partikel (bezeichnet als "Co") enthält, das Co allein für die Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren nicht selektiv ist und hauptsächlich graphitischen Kohlenstoff und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren erzeugt, die entsprechend der vorstehenden Beschreibung bei höheren Temperaturen oxidiert werden als einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren. Im Gegensatz dazu führt die Kombination der zwei Metalle zu einer hohen Selektivität für einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, während die Probe, die Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-metallische, katalytische Partikel enthält (bezeichnet als "Co:Mo = 1:2", worin das Co:Mo-Verhältnis etwa 1:2 beträgt) einen bei etwa 510°C zentrierten großen Peak zeigt, der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren zugeschrieben wird. Da keine anderen Peaks offensichtlich sind, kann davon ausgegangen werden, dass einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren in einem großen prozentualen Anteil zu dem gesamten Feststoffprodukt der Nanoröhreerzeugung vorhanden sind.

**[0079]** Die Prozentanteile an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, amorphem Kohlenstoff und mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren sowie Graphit, die in den katalytischen Produkten vorhanden sind, sind in Tabelle II zusammengestellt, worin sämtliche Zahlen und Messwerte Näherungswerte sind.

Tabelle II: durch Co und Mo gezeigte synergistische Wirkung			
Katalysator	% amorpher Kohlenstoff	% einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren	% mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphit
Co	38	11	51
Mo	95	5	0
Co:Mo (1:2)	8	88	4

## Beispiel 7:

**[0080]** Es wurden die Profile der temperaturprogrammierten Oxidation der Produkte aus der CO-Disproportionierung, die durch metallische, katalytische Partikel katalysiert wurde, die Co:Mo-zweimetallische Katalysatoren in Co:Mo-Verhältnissen von etwa 1:4, etwa 1:2, etwa 1:1 und etwa 2:1 enthielten, verglichen, um die Wirkung der Veränderung des Molverhältnisses Co:Mo in dem metallischen, katalytischen Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-Partikeln zu bestimmen. Die Profile der temperaturprogrammierten Oxidation wurden mit Hilfe der gleichen Methodik erzeugt, wie sie in Beispiel 5 beschrieben wurde. Wie in [Fig. 8](#) dargestellt ist, zeigten die Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-metallischen, katalytischen Partikel, die Co:Mo-Molverhältnisse von etwa 1:2 und etwa 1:4 enthielten, die höchsten Selektivitäten in Bezug auf einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren. Der Pfeil zeigt das Zentrum des Peaks, der der Oxidation einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren entspricht. Das Profil der temperaturprogrammierten Oxidation dieser Proben zeigt, dass diese Katalysatoren überwiegend einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren mit einer geringen Menge an amorphem Kohlenstoff erzeugten. Eine Erhöhung des Co:Mo-Verhältnisses gab keine erhöhte Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren, beschleunigte jedoch die Bildung mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren und die von graphitischem Kohlenstoff, was durch zunehmende Größe der Peaks in der Region von etwa 600°C bis etwa 700°C des mit "Co:Mo = 2:1" bezeichneten Profils der temperaturprogrammierten Oxidation gezeigt wird.

**[0081]** Aus den Profilen der temperaturprogrammierten Oxidation von [Fig. 8](#) wurden die Werte der Selektivität für jeden der Katalysatoren geschätzt und in Tabelle III zusammengestellt, worin alle Zahlen und Messwerte Näherungswerte sind.

Tabelle III: Einfluss des Co:Mo-Molverhältnisses auf die Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren			
Molverhältnis Co:Mo-Katalysator	% amorpher Kohlenstoff	% einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren	% mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphit
2:1	12	57	31
1:1	16	80	4
1:2	8	88	4
1:4	5	94	1

## Beispiel 8:

**[0082]** Die [Fig. 9](#) bis [Fig. 11](#) demonstrieren die Anwendung der Methode der temperaturprogrammierten Oxidation zur Optimierung der Reaktionsbedingungen. Die CO-Disproportionierung wurde durch Co:Mo/SiO<sub>2</sub>-metallische, katalytische Partikel (mit einem Molverhältnis von etwa 1:1) katalysiert, wobei die Methodik, die zur Anwendung gelangte, ähnlich derjenigen war, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde mit der Ausnahme, dass in [Fig. 9](#) die Reaktionstemperatur variiert wurde, in [Fig. 10](#) die Konzentration von CO variiert wurde und in

**[0083]** [Fig. 11](#) die Reaktionsdauer variiert wurde. Die Produkte der CO-Disproportionierung wurden mit Hilfe der in Beispiel 5 beschriebenen Methode der temperaturprogrammierten Oxidation beschrieben.

**[0084]** In [Fig. 9](#) sind die Profile der temperaturprogrammierten Oxidation der Kohlenstoff-Spezies gezeigt, die erzeugt werden, wenn die Temperatur des Reaktionsapparates etwa 600°, etwa 700° und etwa 800°C betrug. Diese Profile demonstrieren, dass die Menge von abgeschiedenem Kohlenstoff mit abnehmender Temperatur zunimmt, dass jedoch die Selektivität in Bezug auf einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren bei niedrigeren Temperaturen geringer ist. Die Methode der temperaturprogrammierten Oxidation lässt sich anwenden, um die optimale Reaktionstemperatur für den jeweiligen speziellen Katalysator zu identifizieren, wobei das Temperaturoptimum in diesem Fall etwa 700°C betrug. Die prozentualen Anteile der katalytischen Produkte, die durch ein-

wandige Kohlenstoff-Nanoröhren, amorphen Kohlenstoff und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphit repräsentiert werden, sind in Tabelle IV zusammengestellt, worin sämtliche Zahlen und Messwerte Näherungswerte sind.

**[0085]** In [Fig. 10](#) sind die Profile der temperaturprogrammierten Oxidation von Kohlenstoff-Spezies dargestellt, die erzeugt werden, wenn die Konzentration von CO in dem Kohlenstoff enthaltenden Gas etwa 1%, etwa 20%, etwa 35% und etwa 50% beträgt. Diese Profile zeigen, dass der Anteil der erzeugten einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren stark abhängig ist von der Konzentration an CO in dem Kohlenstoff enthaltenden Gas.

Temperatur	% amorpher Kohlenstoff	% einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren	% mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphit
600°C	16	55	29
700°C	16	80	4
800°C	25	61	14

**[0086]** In [Fig. 11](#) sind die Profile von Kohlenstoff-Spezies gezeigt, die bei einer Reaktionszeit von etwa 3 Minuten, etwa 10 Minuten und etwa 1 Stunde erzeugt wurden. Die Reaktionszeit bezieht sich auf die Zeit, in der der Reaktionsapparat bei etwa 700°C gehalten wurde und das CO in Kontakt mit den metallischen, katalytischen Partikeln war. Diese Profile der temperaturprogrammierten Oxidation demonstrieren, dass die Ausbeute an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren mit der Zeit während der ersten näherungsweise 10 Minuten deutlich zunimmt, über diesen Zeitpunkt hinaus die Zunahme jedoch sehr viel weniger ausgeprägt ist.

**[0087]** Es gilt als selbstverständlich, dass die Methode der temperaturprogrammierten Oxidation ein katalytischer Prozess ist, bei dem die in der Probe vorhandenen Metalle die Oxidation der Kohlenstoff-Spezies katalysieren. Wenn daher die Beschaffenheit des Katalysators wesentlich verändert wird, kann die Position der Oxidationspeaks gegenüber denen verschoben sein, die in den vorangegangenen Beispielen beschrieben wurden, und zwar selbst dann, wenn die von den Peaks repräsentierten Kohlenstoffstrukturen die Gleichen sind. Es ist beispielsweise festgestellt worden, dass die Modifikation des Katalysatorträgers zu derartigen Verschiebungen führen kann. Daher sollten für jeden Katalysator, der in den Methoden der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangt, eine vollständige temperaturprogrammierte Oxidationsanalyse des Katalysators sowie der Betriebsbedingungen mit den entsprechenden Bezugnahmen zur Identifizierung der Peakverschiebungen sowie des Optimums der Betriebsbedingungen vorgenommen werden.

#### Beispiel 9:

**[0088]** In einer hierin beanspruchten, besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens ist die Formulierung des Katalysators ein Co-Mo/Siliciumdioxid-Katalysator mit einem Co:Mo-Molverhältnis von etwa 1:2. Monometallische Co-Katalysatoren oder solche mit einem höheren Co:Mo-Verhältnis neigen dazu, eine geringe Selektivität mit einer ausgeprägten Erzeugung fehlerhafter mehrwandiger Nanoröhren und Graphit zu ergeben. In dem untersuchten Temperaturbereich ist Mo ohne Co für die Nanorohr-Erzeugung weitgehend inaktiv. Der Katalysator wird beispielsweise bei etwa 500°C in Wasserstoff vorbehandelt, um Mo teilweise zu reduzieren, nicht jedoch Co. Ohne diesen Schritt der Vorreduktion oder mit einer Vorreduktion bei höheren Temperaturen (d.h. bei einer nicht ausreichenden Reduktion oder einer zu starken Reduktion) ist der Katalysator nicht wirksam und erzeugt weniger SWNT. Andere Träger, wie beispielsweise Aluminiumoxid, können zu einer geringeren Co-Mo-Wechselwirkung führen, was Verluste hinsichtlich der Selektivität und Ausbeute zur Folge hat.

**[0089]** Ein hoher Volumendurchsatz (mehr als etwa 30.000 h<sup>-1</sup>) wird bevorzugt, um die Konzentration an CO<sub>2</sub>, ein Nebenprodukt der Reaktion, das die Umwandlung zu Nanoröhren hemmt, auf ein Minimum herabzusetzen. Bevorzugt wird eine hohe CO-Konzentration, um die Erzeugung von amorphen Kohlenstoff-Niederschlägen auf ein Minimum herabzusetzen, die bei geringen CO-Konzentrationen auftreten. Der bevorzugte Temperaturbereich ist dadurch gekennzeichnet, dass unterhalb von etwa 650°C die Selektivität im Bezug auf SWNT gering ist und oberhalb von etwa 850°C die Umwandlung infolge der Reversibilität der Reaktion (exotherm) und der Desaktivierung des Katalysators gering ist. Die optimale Temperatur liegt daher zwischen etwa 700° und etwa 800°C und mehr bevorzugt zwischen etwa 725° und 775°C und am Meisten bevorzugt bei etwa 750°C.

**[0090]** Das Herstellungsverfahren wurde in einer solchen Weise konzipiert, dass ein rascher Kontakt der bevorzugten Katalysatorformulierung mit einem Strom an hochkonzentriertem CO bei etwa 750°C zustande



kommt. Anderenfalls sind die Ausbeute und Selektivität stark beeinträchtigt. Die Qualität des mit Hilfe dieses Verfahrens erzeugten SMNT lässt sich mit Hilfe einer Kombination von Methoden zur Charakterisierung unter Beteiligung der Raman-Spektroskopie, der temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) und der Elektronenmikroskopie (TEM) bestimmen.

**[0091]** Die bevorzugte Methodik umfasst daher das Kontaktieren eines Stroms von CO-Gas (in einer hohen Konzentration) über die katalytischen Partikel bei etwa 750°C für etwa 1 Stunde mit einem hohen Volumendurchsatz (über etwa 30.000/h) unter hohem Druck (über etwa 4826322,99 Pa (d.h. über etwa 4826322,99 N/m<sup>2</sup> (70 psi))).

**[0092]** Wenn die vorstehend angegebenen Bedingungen eingehalten werden, werden eine hohe Ausbeute an SWNT (etwa 20 bis 25 Gramm SWNT pro etwa 100 Gramm anfänglicher Katalysator, der in den Reaktionsapparat geladen wird) und eine hohe Selektivität (größer als etwa 90%) erhalten.

**[0093]** Es können Änderungen an dem Aufbau und den Betrieb der verschiedenen Komponenten, Elemente und Baugruppen, die hierin beschrieben wurden, oder an den Schritten oder der Folge von Schritten der hierin beschriebenen Verfahren vorgenommen werden, ohne vom Grundgedanken und Geltungsbereich der Erfindung abzuweichen, die in den beigefügten Ansprüchen festgelegt ist.

**[0094]** Die hierin veranschaulichend offenbarte Erfindung kann geeigneterweise unter Fehlen irgendeines Elementes praktiziert werden, das hierin nicht speziell offenbart wurde.

**[0095]** Die folgenden Ansprüche gelten für den größtmöglichen Umfang im Einklang mit der vorliegenden Patentanmeldung. Die Ansprüche sind nichtnotwendigerweise auf die bevorzugten Ausführungsformen oder die in den Beispielen gezeigten Ausführungsformen zu beschränken.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Kohlenstoff-Nanoröhren umfassend:  
Kontaktieren von metallischen, katalytischen Partikeln, die mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweisen, ausgenommen Eisen, und mindestens ein Metall mit der Gruppe VIb mit einer wirksamen Menge eines Kohlenstoff enthaltenden Gases bei einer ausreichenden Temperatur in einer Reaktorzelle, um katalytisch Kohlenstoff-Nanoröhren herzustellen derart, dass die Kohlenstoff-Nanoröhren hauptsächlich einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Metall der Gruppe VIII ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt und Mischungen davon.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Metall der Gruppe VIb ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Cr, Mo, W und Mischungen davon.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei welchem das metallische, katalytische Partikel ferner einen Träger aufweist, auf dem die Metalle abgeschieden sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Siliciumdioxid, MCM-41, Aluminiumoxid, MgO, mit Aluminium stabilisiertem Magnesiumoxid, ZrO<sub>2</sub> und Molekularsieb-Zeolithen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Molverhältnis des Metalls der Gruppe VIII zu dem Metall der Gruppe VIb etwa 1:10 bis etwa 15:1 beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Molverhältnis des Metalls der Gruppe VIII zu dem Metall der Gruppe VIb etwa 1:5 bis etwa 2:1 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das metallische, katalytische Partikel eine molare Konzentration des Metalls der Gruppe VIb und eine molare Konzentration des Metalls der Gruppe VIII hat und wobei die molare Konzentration des Metalls der Gruppe VIb die molare Konzentration des Metalls der Gruppe VIII in dem metallischen, katalytischen Partikel überschreitet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das katalytische Partikel etwa 1 % bis etwa 20

Gew.% Metall aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Kohlenstoff enthaltende Gas ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: gesättigten Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, mit Sauerstoff behandelten Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxiden und Mischungen davon.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Kohlenstoff enthaltende Gas ferner ein Verdünnungsgas aufweist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Temperatur ausreichend unterhalb einer thermischen Zersetzungstemperatur des Kohlenstoff enthaltenden Gases liegt, um eine überwiegende Bildung von pyrolytischem Kohlenstoff zu vermeiden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Temperatur im Bereich von etwa 500° bis etwa 1.200°C liegt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Temperatur im Bereich von etwa 600° bis etwa 850°C liegt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Temperatur im Bereich von etwa 650° bis etwa 750°C liegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die katalytisch erzeugten Kohlenstoff-Nanoröhren ferner mehrwandige Nanoröhren aufweisen.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei das Verfahren eine Kohlenstoff-Spezies erzeugt, welche die Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist und worin die einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren mindestens etwa 60% bis mindestens etwa 95 Gew.% der Kohlenstoff-Spezies ausmachen.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei das Metall der Gruppe VIII Co ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei das Metall der Gruppe VIII Ni ist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei das Metall der Gruppe VIII Ru ist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei das Metall der Gruppe VIII Rh ist.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei das Metall der Gruppe VIII Pd ist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei das Metall der Gruppe VIII Ir ist.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei das Metall der Gruppe VIII Pt ist.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei das Metall der Gruppe VIb Cr ist.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei das Metall der Gruppe VIb Mo ist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei das Metall der Gruppe VIb W ist.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei das Metall der Gruppe VIII Co ist und das Metall der Gruppe VIb Mo ist und wobei das Co und Mo in einem Molverhältnis von einem Teil Co bis zu mindestens zwei Teilen Mo vorliegt.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, wobei das metallische, katalytische Partikel mindestens ein zusätzliches Metall der Gruppe VIII aufweist.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, wobei das metallische, katalytische Partikel mindestens ein zusätzliches Metall der Gruppe VIb aufweist.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, wobei die metallischen, katalytischen Partikel weitgehend kontinuierlich in einen Strom des Kohlenstoff enthaltenden Gases zugeführt werden.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, wobei das Kohlenstoff enthaltende Gas in die Reaktorzone mit darin abgeschiedenen katalytischen Partikeln eingeführt wird.

33. Verfahren zum Bestimmen der Katalysatorzusammensetzung zur Optimierung der Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren, umfassend:

Bereitstellen eines Produktes der Herstellung von einwandigem Kohlenstoff-Nanorohr, worin metallische, katalytische Partikel mit einer Zusammensetzung genutzt werden, die ein Metall der Gruppe VIII aufweist, ausgenommen Eisen, und ein Metall der Gruppe VIb und die ein vorbestimmtes molares Verhältnis zwischen dem Metall der Gruppe VIII und dem Metall der Gruppe VIb hat;

Entnehmen einer Probe des Produktes, welches einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren enthält;

Kontaktieren in einer Reaktorzone der Probe des Produktes, die einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren enthält, und einer wirksamen Menge eines Sauerstoff enthaltenden Gases zum Oxidieren der in der Probe vorhandenen Kohlenstoff-Spezies;

Erhöhen der Temperatur im Inneren der Reaktorzone von etwa Umgebungstemperatur bis zu einer vorbestimmten Temperatur, die beim Erzeugen einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren wirksam ist;

Messen der Menge an Kohlendioxid, die freigesetzt wird von der Probe bei einer vorgegebenen Temperatur im Bereich von etwa Umgebungstemperatur bis zu der vorbestimmten Temperatur, die beim Erzeugen einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren wirksam ist;

Bestimmen der in der Probe vorhandenen speziellen Kohlenstoff-Spezies anhand der Menge von Kohlendioxid, das freigesetzt wird aus der Probe bei der vorgegebenen Temperatur, bei der die Messung vorgenommen wurde; und

Verändern der Zusammensetzung des metallischen, katalytischen Partikels, indem mindestens eines der Metalle der Gruppe VIII verändert wird, das Metall der Gruppe VIb verändert wird und indem das vorbestimmte Molverhältnis des Metalls der Gruppe VIII und des Metalls der Gruppe VIb so modifiziert wird, dass einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren in wesentlich höheren Mengen vorliegen als alle anderen Kohlenstoff-Spezies in der Probe des Kohlenstoff-Nanoröhren enthaltenden Produktes.

34. Verfahren nach Anspruch 33, wobei die Zusammensetzung des metallischen, katalytischen Partikels verändert wird, um ein verändertes, metallisches, katalytisches Partikel zu erzielen, wobei das veränderte metallische, katalytische Partikel ein Produkt erzeugt, worin mindestens etwa 60% bis mindestens etwa 95 Gew.% der vorhandenen Kohlenstoff-Spezies einwandige Nanoröhren sind.

35. Verfahren nach Anspruch 33, wobei die Zusammensetzung des metallischen, katalytischen Partikels derart verändert wird, dass die Zusammensetzung des veränderten, metallischen, katalytischen Partikels Co und Mo aufweist und worin das Molverhältnis des Co zu dem Mo etwa 1:10 bis etwa 15:1 beträgt.

36. Verfahren zum Bestimmen der Katalysatorzusammensetzung für das Optimieren der Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren nach einem der Ansprüche 33 bis 35, worin in dem Schritt der Bereitstellung des Produktes aus der Herstellung von einwandigem Kohlenstoff-Nanorohr, welches metallische, katalytische Partikel nutzt, die einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren mit Hilfe eines Verfahrens erzeugt werden, welches das Kontaktieren der metallischen, katalytischen Partikel mit einer wirksamen Menge eines Kohlenstoff enthaltenden Gases in einer Reaktorzone bei einer Temperatur umfasst, die ausreichend ist, um katalytisch das Produkt zu erzeugen, welches einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren enthält.

37. Verfahren zum Optimieren der Reaktionsbedingungen in einem Verfahren zum Herstellen einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren, umfassend:

Bereitstellen eines Produktes aus der Herstellung von einwandigem Kohlenstoff-Nanorohr, wobei eine Reihe von Reaktionsbedingungen einschließlich mindestens einer Temperatur, der Zeit und der Konzentration von Kohlenstoff in einem Kohlenstoff enthaltendem Gas zum Einsatz gelangen;

Entnehmen einer Probe des Produktes des einwandigen, Kohlenstoff-Nanoröhren enthaltenden Produktes;

Kontaktieren in einer Reaktorzone der Probe des Produktes, welches einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren enthält, und einer wirksamen Menge eines Sauerstoff enthaltenden Gases, um die in der Probe vorhandene Kohlenstoff-Spezies zu oxidieren;

Erhöhen der Temperatur im Inneren der Reaktorzone von etwa Umgebungstemperatur bis zu einer vorbestimmten Temperatur, die in der Erzeugung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren wirksam ist;

Messen der Menge an Kohlendioxid, die freigesetzt wird von der Probe bei einer vorgegebenen Temperatur im Bereich von etwa Umgebungstemperatur bis zu der vorbestimmten Temperatur, die beim Erzeugen einwandiger



ger Kohlenstoff-Nanoröhren wirksam ist;

Bestimmen der in der Probe vorhandenen speziellen Kohlenstoff-Spezies anhand der Menge von Kohlendioxid, das freigesetzt wird aus der Probe bei der vorgegebenen Temperatur, bei der die Messung vorgenommen wurde; und

Modifizieren der Reaktionsbedingungen, indem mindestens verändert werden: die Temperatur, Zeiten, Konzentration von Kohlenstoff in dem Kohlenstoff enthaltenden Gas derart, dass einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren in wesentlich höheren Mengen in der Probe des Kohlenstoff-Nanoröhren enthaltenden Produktes vorliegen als alle anderen Kohlenstoff-Spezies.

38. Verfahren zum Optimieren der Reaktionsbedingungen in einem Verfahren zum Erzeugen einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren nach Anspruch 37, wobei in dem Schritt des Bereitstellens des Produktes aus der Herstellung von einwandigem Kohlenstoff-Nanorohr, die einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren mit Hilfe eines Verfahrens erzeugt werden, welches das Kontaktieren von metallischen, katalytischen Partikeln mit einer wirksamen Menge des Kohlenstoff enthaltenden Gases in einer Reaktorzelle bei einer Temperatur umfasst, die ausreichend ist, um katalytisch das Produkt zu erzeugen, welches einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren enthält, wobei die metallischen, katalytischen Partikel ein Metall der Gruppe VIII aufweisen, ausgenommen Eisen, und ein Metall der Gruppe VIb.

39. Katalytisches Partikel zum Herstellen von Kohlenstoff-Nanoröhren in einem Verfahren, worin das katalytische Partikel an einem Kohlenstoff enthaltenden Gas exponiert wird und das katalytische Partikel mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweist, ausgenommen Eisen, und mindestens ein Metall der Gruppe VIb.

40. Katalytisches Partikel nach Anspruch 39, wobei das Metall der Gruppe VIII ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt und Mischungen davon.

41. Katalytisches Partikel nach Anspruch 39 oder 40, wobei das Metall der Gruppe VIb ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Cr, Mo, W und Mischungen davon.

42. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 41, wobei das katalytische Partikel eine molare Konzentration des Metalls der Gruppe VIb und eine molare Konzentration des Metalls der Gruppe VIII hat, wobei die molare Konzentration des Metalls der Gruppe VIb die molare Konzentration des Metalls der Gruppe VIII überschreitet.

43. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 42, aufweisend Co und Mo in einem Molverhältnis von einem Teil Co zu mindestens 2 Teilen Mo.

44. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 43, wobei das Partikel ferner einen Träger aufweist, auf dem die Metalle abgeschieden sind.

45. Katalytisches Partikel nach Anspruch 44, wobei der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Siliciumdioxid, MCM-41, Aluminiumoxid, MgO, mit Aluminium stabilisiertem Magnesiumoxid, ZrO<sub>2</sub> und Molekularsieb-Zeolithen.

46. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 45, wobei das Molverhältnis des Metalls der Gruppe VIII zu dem Metall der Gruppe VIb etwa 1:10 bis etwa 15:1 beträgt.

47. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 45, wobei das Molverhältnis des Metalls der Gruppe VIII zu dem Metall der Gruppe VIb etwa 1:5 bis etwa 2:1 beträgt.

48. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 47, wobei das katalytische Partikel etwa 1% bis etwa 20 Gew.% Metall aufweist.

49. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 48, wobei das katalytische Partikel mindestens ein zusätzliches Metall der Gruppe VIII aufweist.

50. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 49, wobei das katalytische Partikel mindestens ein zusätzliches Metall der Gruppe VIb aufweist.

51. Kohlenstoff-Nanorohrprodukt, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, wobei das Kohlenstoff-Nanorohrprodukt aufweist:

ein metallisches, katalytisches Partikel, aufweisend:

Co und Mo, wobei das metallische, katalytische Partikel eine molare Konzentration des Co und eine molare Konzentration des Mo hat und wobei die molare Konzentration des Mo die molare Konzentration des Co überschreitet, und

ein Trägermaterial, wobei das Co und das Mo auf dem Träger abgeschieden sind; und

ein festes Kohlenstoff-Produkt, abgeschieden auf dem metallischen, katalytischen Partikel, wobei das feste Kohlenstoff-Produkt hauptsächlich einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist.

52. Kohlenstoff-Nanorohrprodukt nach Anspruch 51, wobei das Trägermaterial Siliciumdioxid ist.

53. Kohlenstoff-Nanorohrprodukt nach Anspruch 51, wobei das Trägermaterial des metallischen, katalytischen Partikels ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus MCM-41, Aluminiumoxid, MgO, ZrO<sub>2</sub>, mit Aluminium stabilisiertem Magnesiumoxid und Molekularsieb-Zeolithen.

54. Kohlenstoff-Nanorohrprodukt nach einem der Ansprüche 51 bis 53, worin das metallische, katalytische Partikel etwa 1% bis etwa 20 Gew.% des Co und des Mo aufweist.

55. Kohlenstoff-Nanorohrprodukt nach einem der Ansprüche 51 bis 54, worin mindestens 80 Gew.% des festen Kohlenstoff-Produkts einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren sind.

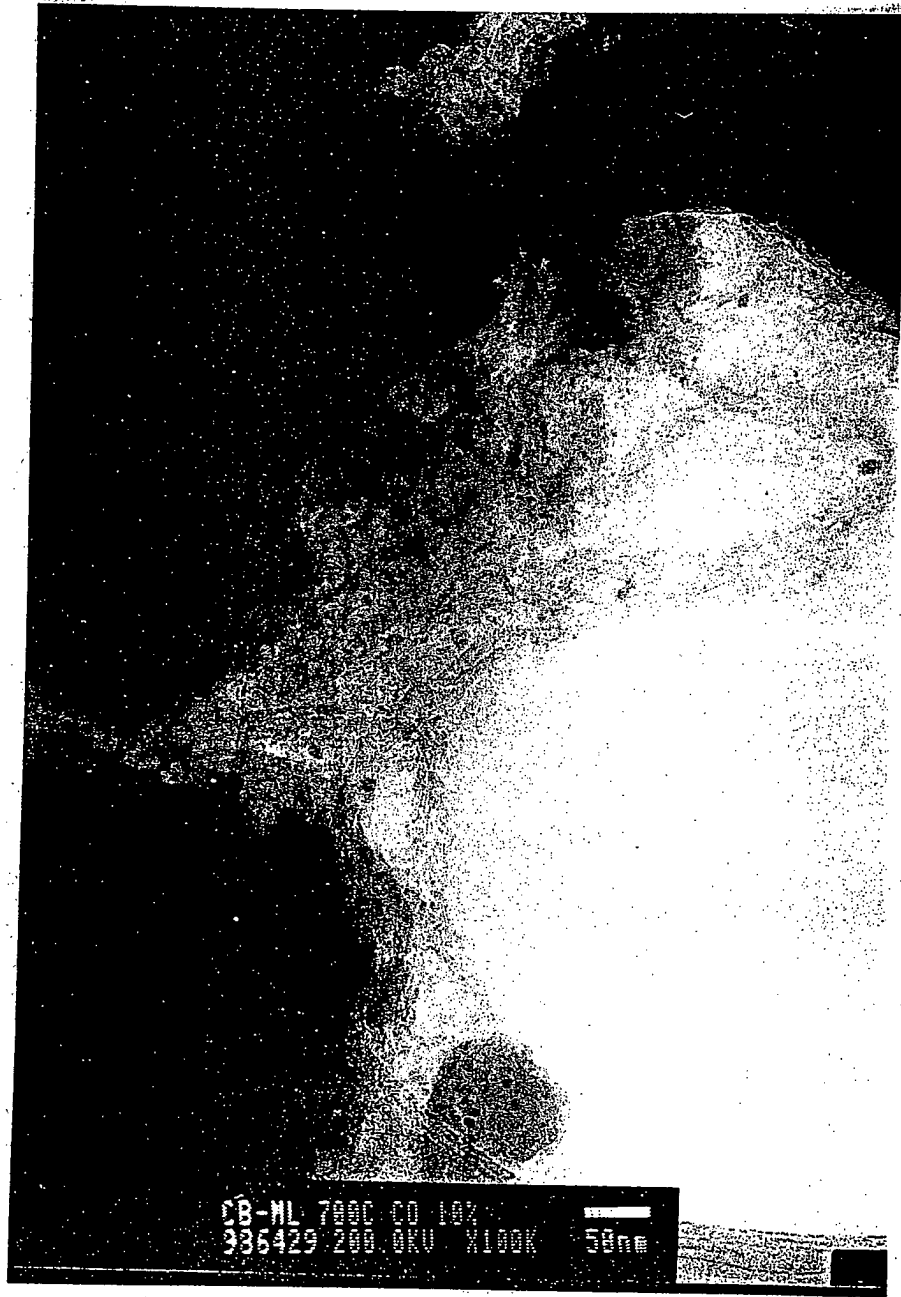
56. Kohlenstoff-Nanorohrprodukt nach einem der Ansprüche 51 bis 53, worin mindestens 88 Gew.% des festen Kohlenstoff-Produktes einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren sind.

57. Kohlenstoff-Nanorohrprodukt nach einem der Ansprüche 51 bis 53, worin mindestens 94 Gew.% des festen Kohlenstoff-Produkts einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren sind.

58. Katalytisches Partikel nach einem der Ansprüche 39 bis 50, ferner aufweisend ein einwandiges Kohlenstoff-Nanorohr darauf, nachdem das katalytische Partikel an dem Kohlenstoff enthaltenden Gas exponiert wurde.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

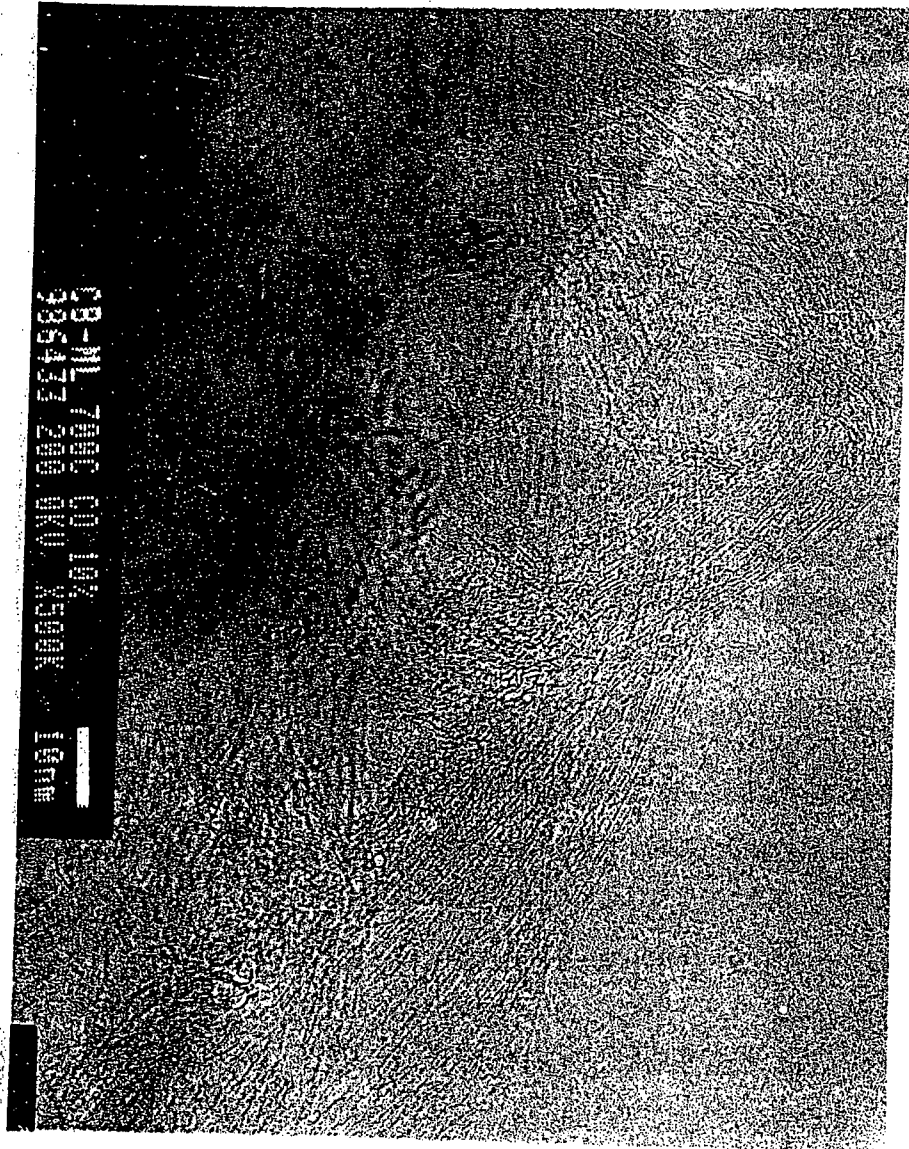
Anhängende Zeichnungen



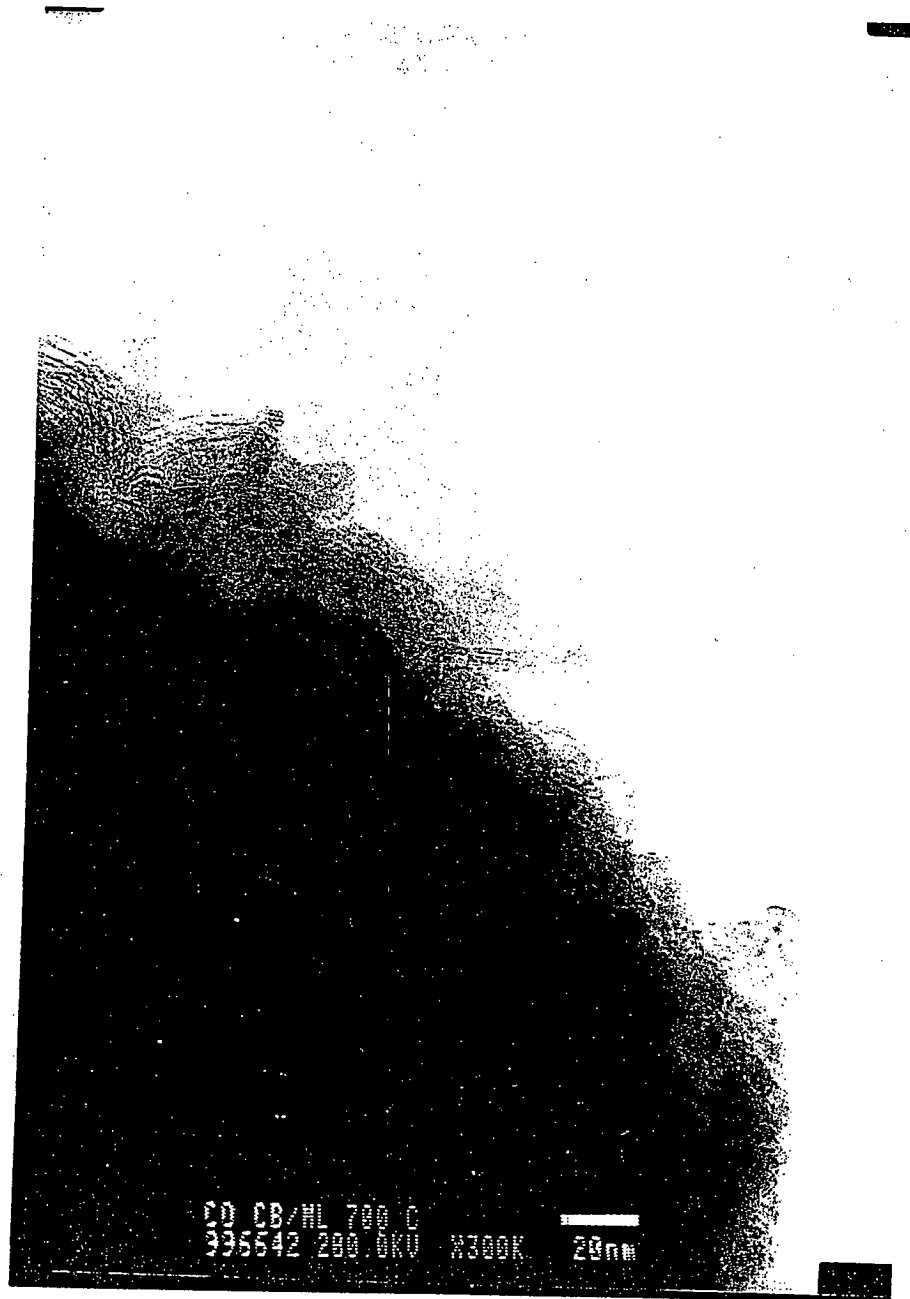
FIGUR 1



FIGUR 2



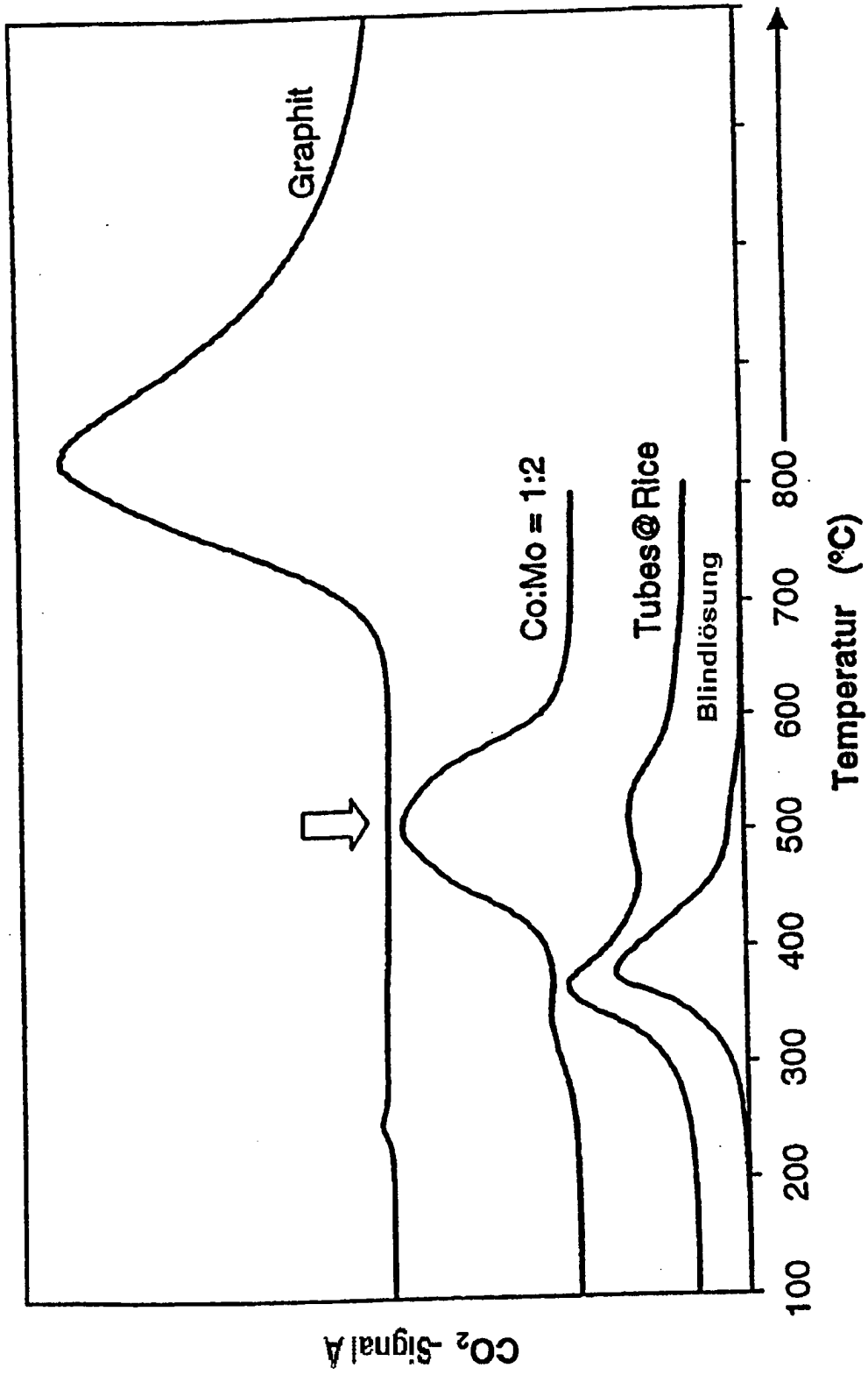
FIGUR 3



FIGUR 4



FIGUR 5



FIGUR 6



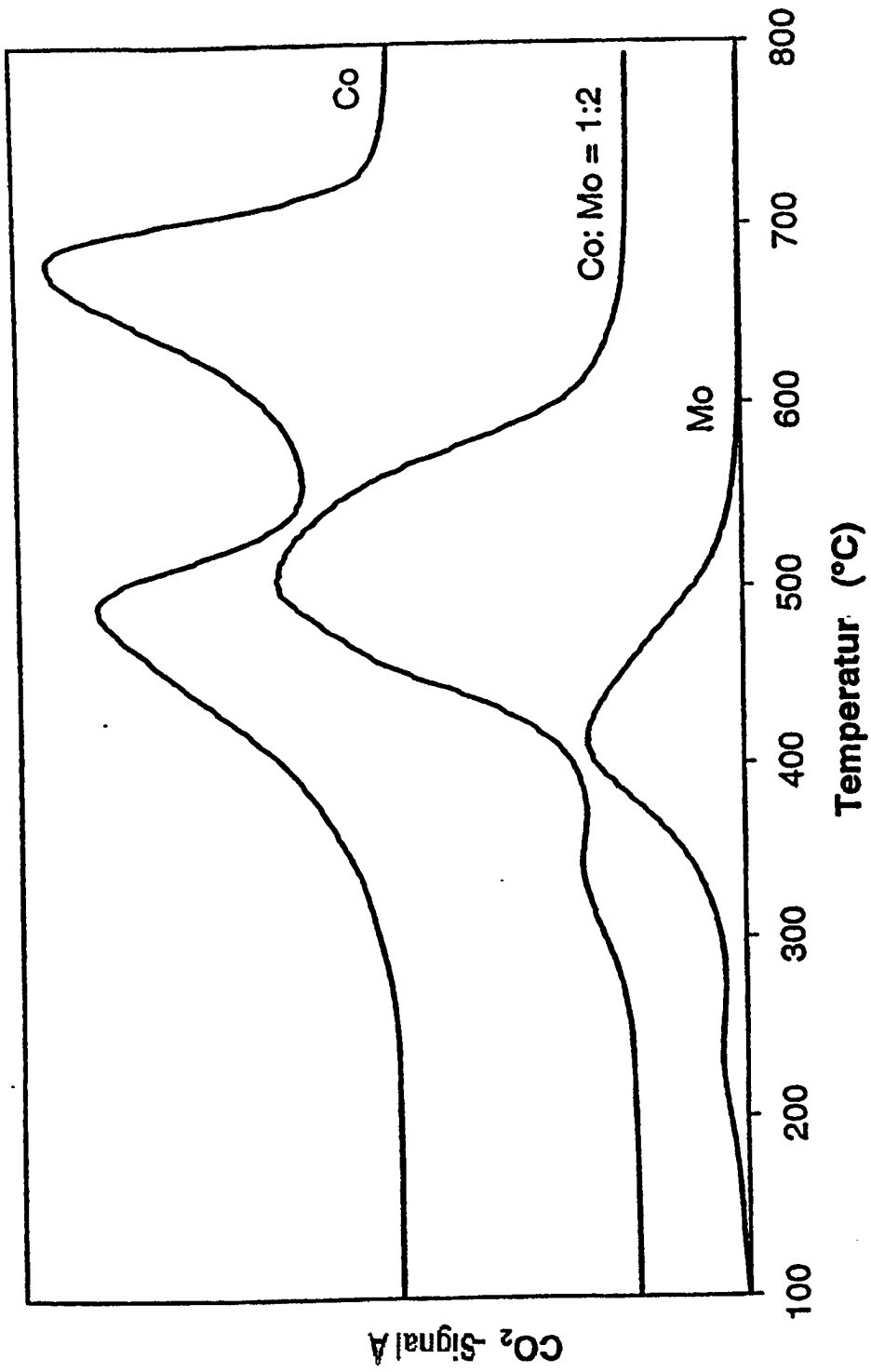
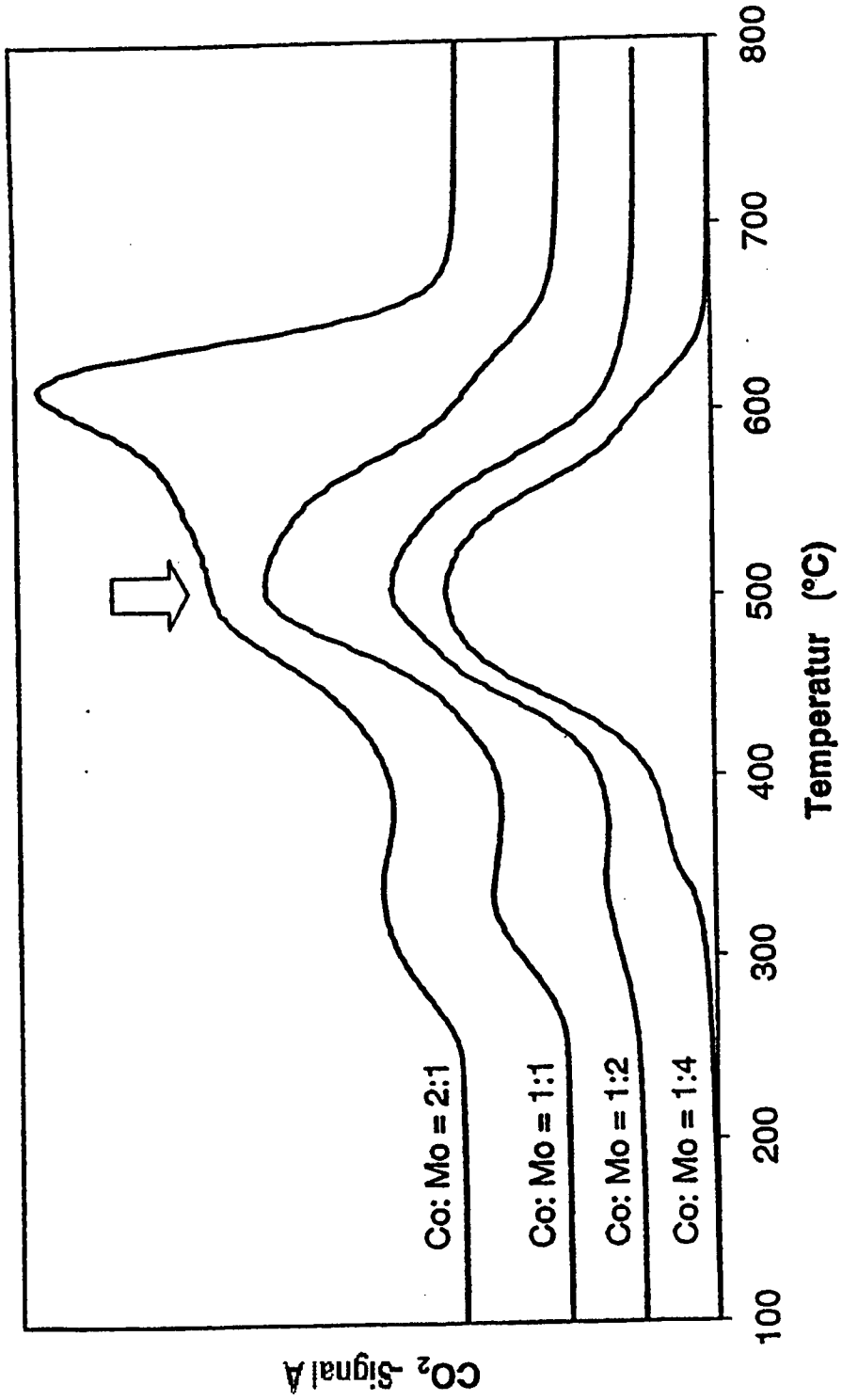


FIGURE 7



FIGUR . 8

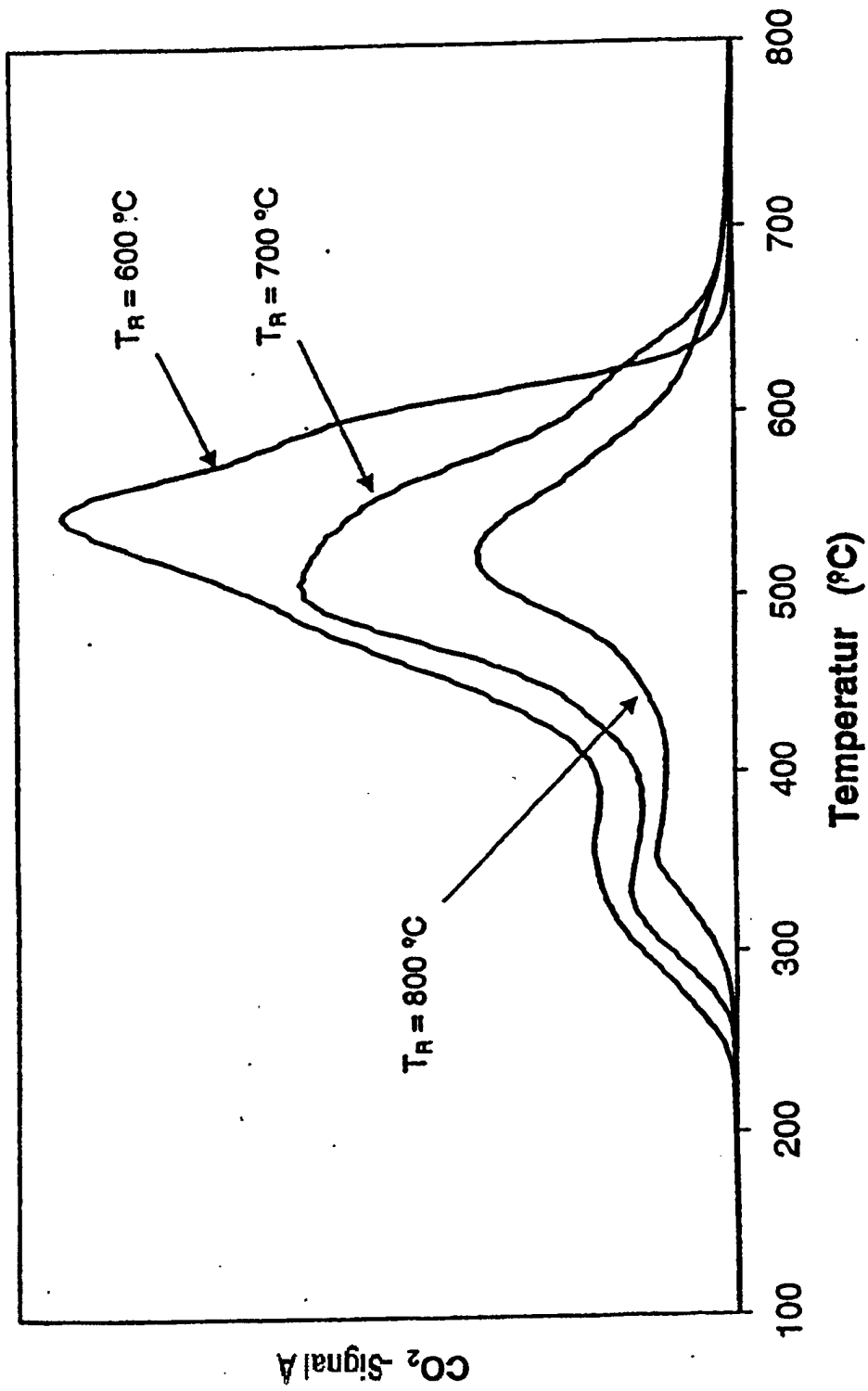
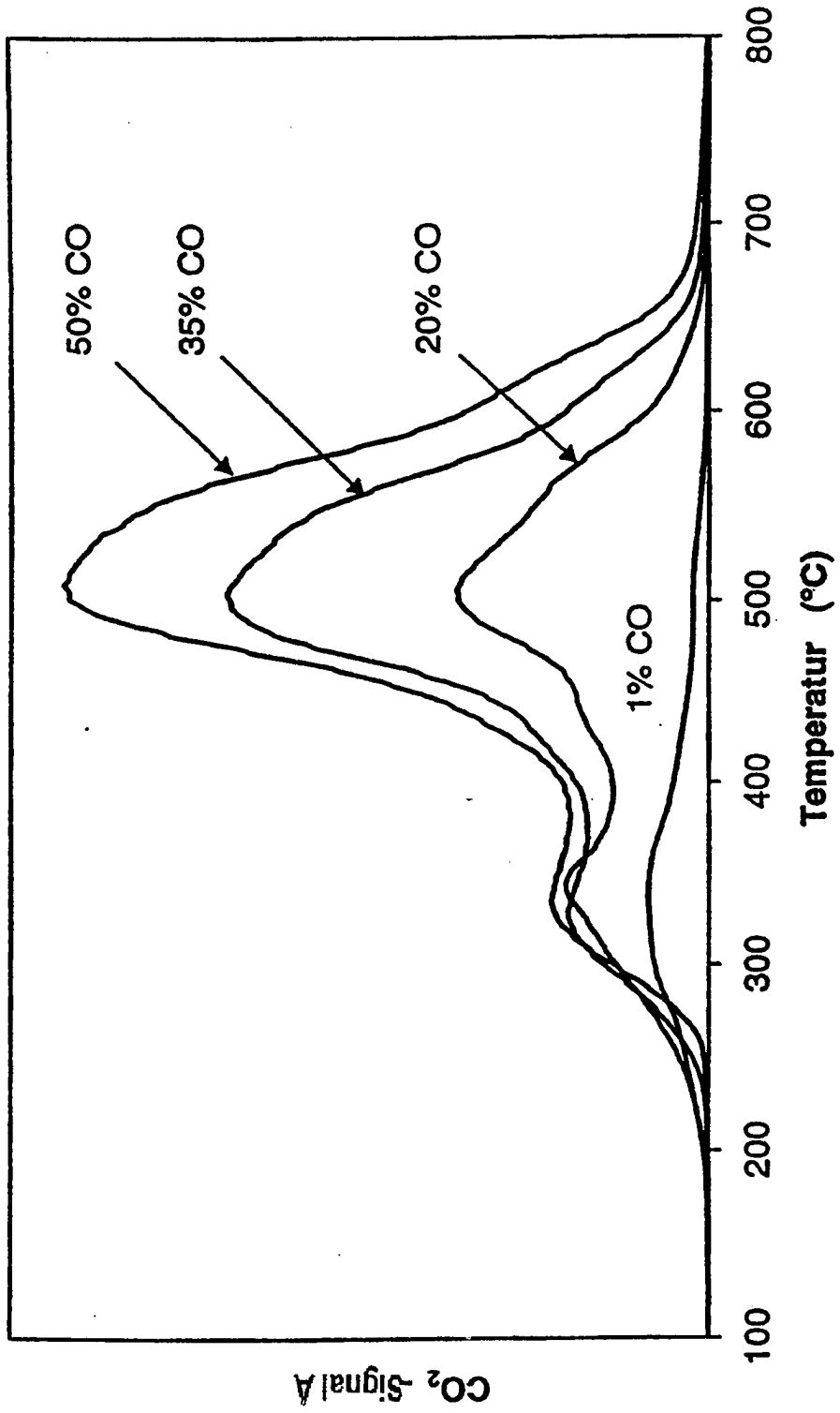
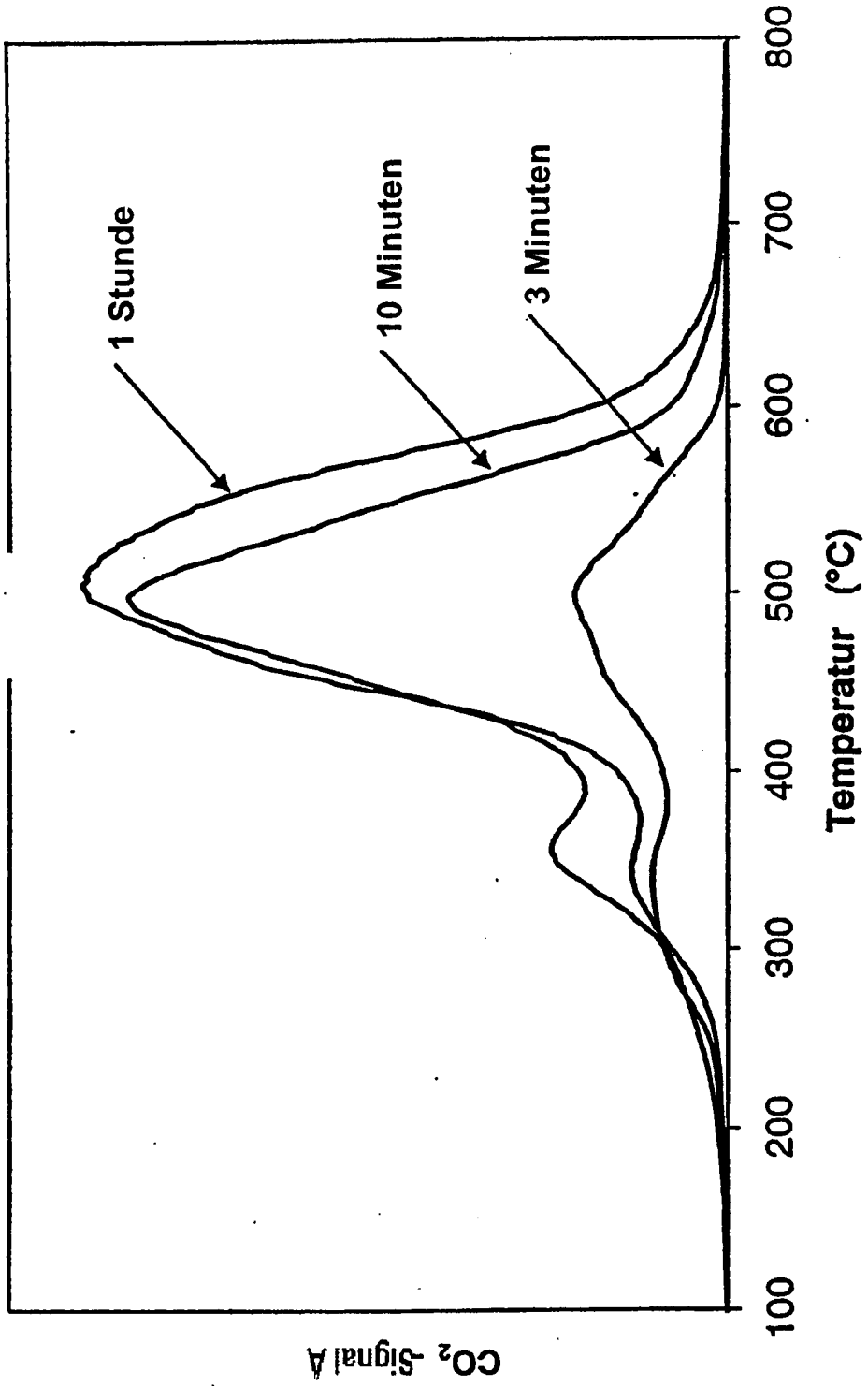


FIGURE 9



FIGUR 10



FIGUR 11