

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2014 (11.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/195415 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 31/02 (2006.01) **B82Y 40/00** (2011.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/061722
- (22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juni 2014 (05.06.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102013210679.3 7. Juni 2013 (07.06.2013) DE
- (71) Anmelder: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder: **HOCKE, Heiko**; Morsbroicher Str. 48, 51375
Leverkusen (DE). **SCHLÜTER, Oliver Felix-Karl**;
Romberg 28, 51368 Leverkusen (DE). **MICHELE,**
Volker; Augustastr. 13, 51065 Köln (DE). **MLECZKO,**
Leslaw; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE).
- (74) Anwalt: **BIP PATENTS**; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein
(DE).

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

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES, MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AND CARBON NANOTUBE POWDER

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRWANDIGER KOHLENSTOFFNANORÖHRCHEN, MEHRWANDIGES KOHLENSTOFFNANORÖHRCHEN UND KOHLENSTOFFNANORÖHRCHENPULVER

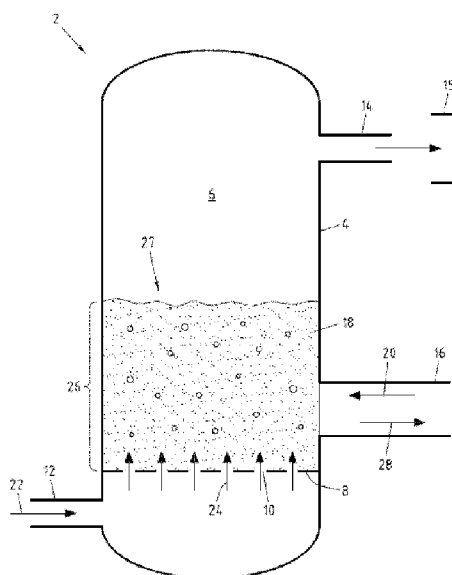


Fig.1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing multi-walled carbon nanotubes (60, 70, 80, 90, 100), said method comprising the following steps: presenting a substrate (18, 42) made of carbon nanotubes in a moving bed (27, 45) of a reactor (2, 32); introducing a carbonaceous precursor into the moving bed (27, 45); reacting the precursor in the moving bed (27, 45) under suitable processing conditions which effect a graphitic deposition of carbon on the carbon nanotubes of the substrate (18, 42); discharging the carbon nanotubes (60, 70, 80, 90, 100) from the reactor (2, 32). The invention also relates to a multi-walled carbon nanotube (60, 70, 80, 90, 100) having at least one first and one second graphene-like layer (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120), wherein the second layer is arranged in the cross-section of the carbon nanotube (60, 70, 80, 90, 100) outside of the first layer, wherein one of the two layers (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) has a first doping and the other of the two layers (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) has a second, different type of doping or is undoped. The invention furthermore relates to a carbon nanotube powder.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/195415 A1

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100), umfassend folgende Schritte: Vorlage eines Substrats (18, 42) aus Kohlenstoffnanoröhrchen in einem bewegten Bett (27, 45) eines Reaktors (2, 32), Einbringen eines kohlenstoffhaltigen Precursors in das bewegte Bett (27, 45), Reaktion des Precursors in dem bewegten Bett (27, 45) unter geeigneten Prozessbedingungen, die ein graphitisches Abscheiden von Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen des Substrats (18, 42) bewirken, Austrag der Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100) aus dem Reaktor (2, 32). Die Erfindung betrifft auch ein mehrwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100) aufweisend mindestens eine erste und eine zweite graphenartige Lage (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120), wobei die zweite Lage im Querschnitt des Kohlenstoffnanoröhrchens (60, 70, 80, 90, 100) außerhalb der ersten Lage angeordnet ist, wobei eine der beiden Lagen (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) eine erste Dotierung aufweist und die andere der beiden Lagen (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) eine zweite, andersartige Dotierung aufweist oder undotiert ist. Weiterhin betrifft auch ein Kohlenstoffnanoröhrchenpulver.

Verfahren zur Herstellung mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen, mehrwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen und Kohlenstoffnanoröhrchenpulver

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen.
5 Weiterhin betrifft die Erfindung mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen sowie ein diese Kohlenstoffnanoröhrchen aufweisendes Kohlenstoffnanoröhrchenpulver.

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

15 In der Fachliteratur sind Kohlenstoffnanoröhrchen seit langem bekannt. Obwohl Iijima (Publikation: S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) allgemein als Entdecker der Nanotubes bezeichnet wird, sind diese Materialien, insbesondere faserförmige Graphitmaterialien mit mehreren Graphenschichten, schon seit den 70er bzw. frühen 80er Jahren bekannt. Tates und Baker (GB 1469930A1, 1977 und EP 0 056 004 A2, 1982) beschrieben erstmals die Abscheidung von
20 sehr feinem faserförmigen Kohlenstoff aus der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Allerdings werden die auf Basis kurzkettiger Kohlenwasserstoffe hergestellten Kohlenstofffilamente nicht näher in Bezug auf ihren Durchmesser charakterisiert.

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Durchmessern kleiner 100 nm ist erstmals in EP
25 205 556 B1 bzw. WO 86/03455 A1 beschrieben. Für die Herstellung werden hier leichte (d.h. kurz- und mittelkettige aliphatische oder ein- oder zweikernige aromatische) Kohlenwasserstoffe und ein auf Eisen basierender Katalysator eingesetzt, an dem Kohlenstoffträgerverbindungen bei einer Temperatur oberhalb von 800 - 900°C zersetzt werden.

30 Die heute bekannten Methoden zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen umfassen Lichtbogen-, Laserablations- und katalytische Verfahren. Bei vielen dieser Verfahren werden Ruß, amorpher Kohlenstoff und Fasern mit hohen Durchmessern als Nebenprodukte gebildet. Bei den katalytischen Verfahren kann zwischen der Abscheidung an eingetragenen Katalysatorpartikeln und der Abscheidung an in-situ gebildeten Metallzentren mit Durchmessern im Nanometerbereich
35 (sogenannte Flow-Verfahren) unterschieden werden. Bei der Herstellung über die katalytische Abscheidung von Kohlenstoff aus bei Reaktionsbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffen (im folgenden CCVD; Catalytic Carbon Vapour Deposition) werden als mögliche

Kohlenstoffspender Acetylen, Methan, Ethan, Ethylen, Butan, Buten, Butadien, Benzol und weitere, Kohlenstoff enthaltende Edukte genannt.

Die Katalysatoren beinhalten in der Regel Metalle, Metalloxide oder zersetzbare bzw. reduzierbare Metallkomponenten. Beispielsweise sind im Stand der Technik als für Katalysatoren in Frage kommende Metalle Fe, Mo, Ni, V, Mn, Sn, Co, Cu und weitere genannt. Die einzelnen Metalle haben zwar meist schon alleine eine Tendenz, die Bildung von Nanotubes zu katalysieren. Allerdings werden laut Stand der Technik hohe Ausbeuten an Nanotubes und geringe Anteile amorpher Kohlenstoffe vorteilhaft mit Metallkatalysatoren erreicht, die eine Kombination der oben genannten Metalle enthalten.

Besonders vorteilhafte Katalysatorsysteme basieren gemäß dem Stand der Technik auf Kombinationen, die Fe oder Ni enthalten. Die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen und die Eigenschaften der gebildeten Röhrchen hängen in komplexer Weise von der als Katalysator verwendeten Metallkomponente oder einer Kombination mehrerer Metallkomponenten, dem verwendeten Trägermaterial und der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Träger, dem Eduktgas und -partialdruck, einer Beimischung von Wasserstoff oder weiteren Gasen, der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit bzw. dem verwendeten Reaktor ab. Eine Optimierung stellt eine besondere Herausforderung für einen technischen Prozess dar.

Anzumerken ist, dass die bei der CCVD verwendete und als Katalysator bezeichnete Metallkomponente im Laufe des Syntheseprozesses verbraucht wird. Dieser Verbrauch ist auf eine Desaktivierung der Metallkomponente zurückzuführen, z. B. aufgrund von Abscheidung von Kohlenstoff auf dem gesamten Partikel, die zur vollständigen Bedeckung des Partikels führt (dem Fachmann ist dies als „Encapping“ bekannt). Eine Reaktivierung ist in der Regel nicht möglich bzw. wirtschaftlich nicht sinnvoll. Es werden oftmals nur maximal wenige Gramm Kohlenstoffnanoröhrchen pro Gramm Katalysator erhalten, wobei der Katalysator hier die verwendete Gesamtheit von Träger und Katalysator umfasst. Aufgrund des geschilderten Verbrauchs an Katalysator stellt eine hohe Ausbeute an Kohlenstoffnanoröhrchen bezogen auf den eingesetzten Katalysator eine wesentliche Anforderung an Katalysator und Verfahren dar.

Übliche Strukturen von Kohlenstoffnanoröhrchen sind solche vom Zylinder-Typ (tubulare Struktur). Bei den zylindrischen Strukturen unterscheidet man zwischen den einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (SWCNT; Single Wall Carbon Nano Tubes) und den mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT; Multi Wall Carbon Nano Tubes). Gängige Verfahren zu ihrer Herstellung sind z.B. Lichtbogenverfahren (arc discharge), Laser Ablation (laser ablation),

chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CVD process) und katalytisch chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CCVD process).

Nach einem Lichtbogenverfahren können ebenfalls derartige zylindrische Kohlenstoffröhrchen hergestellt werden. Iijima (Nature 354, 1991, 56-8) berichtet über die Bildung von Kohlenstoffröhrchen im Lichtbogenverfahren, die aus zwei oder mehr Graphenlagen bestehen, die zu einem nahtlos geschlossen Zylinder aufgerollt und ineinander geschachtelt sind. Abhängig vom Aufrollvektor sind chirale und achirale Anordnungen der Kohlenstoffatome entlang der Längsachse der Kohlenstofffaser möglich.

Mit dem in der WO 2009/036877 A2 beschriebenen Verfahren können Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt werden, die eine sogenannte Scroll-Struktur aufweisen, bei der ein oder mehrere Graphitschichten bestehend aus zwei oder mehr übereinander geordneten Graphitschichten eine gerollte Struktur bilden.

Weitere bekannte Strukturen von Kohlenstoffnanoröhrchen sind in einem Übersichtsartikel von Milne et al. beschrieben (Milne et al., Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, Volume X, S. 1 – 22; ISBN 1-58883-001-2). Bei diesen Strukturen handelt es sich um die „Herring-bone“-Struktur, die cup-stacked- und die stacked-Struktur, die bamboo-Struktur und die platelet-Struktur. Mittels Elektrosponning von Polyacrylnitril und anschließender Graphitisierung können ebenfalls Kohlenstoffnanofasern erzeugt werden (Jo et al., Macromolecular Research, 2005, Vol. 13, S. 521-528).

Mit der steigenden industriellen und technologischen Bedeutung der Kohlenstoffnanoröhrchen sind auch die Anforderungen an die Beschaffenheit und die Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhrchen bzw. der aus diesen zusammengesetzten Kohlenstoffnanoröhrchenpulver gestiegen. So ist einerseits ein erhöhter Bedarf an Kohlenstoffnanoröhrchen mit großem Durchmesser, d.h. mit einer Mehrzahl graphenartiger Kohlenstoff-Lagen, feststellbar. Andererseits werden auch Kohlenstoffnanoröhrchenpulver mit einer vorgegebenen Durchmesser-Verteilung nachgefragt.

Weiterhin besteht auch ein allgemeines Interesse an dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen, bei denen die Eigenschaften der Röhrchen durch die Dotierung der Kohlenstofflagen mit Fremdatomen modifiziert sind. Dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen stellen beispielsweise aussichtsreiche Kandidaten für weiter miniaturisierte elektronische Schaltkreise im Nanobereich dar.

Zur gezielten Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit vorgegebenen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich des Durchmessers oder der Dotierung, sind geeignete und effiziente Herstellungsverfahren erforderlich.

- 5 Im Stand der Technik wurde von Oberlin, Endo und Koyama ein Weg zur Herstellung zylindrischer Kohlenstoffnanoröhrchen beschrieben (Carbon 14, 1976, 133) dabei werden aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzen an einem Metallkatalysator bei etwa 1100 °C in einem Flugstromreaktor umgesetzt. Hierbei bilden sich Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem graphitischen Kern, der allerdings mit einem Überzug aus amorphem Kohlenstoff überdeckt ist.
- 10 Ein gezieltes Dickenwachstum, bei dem die Zahl der graphenartigen Lagen der Kohlenstoffnanoröhrchen erhöht wird, ist mit diesem Verfahren nicht direkt möglich.

- Ein weiterer Prozess zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen wird in der EP 0 205 556 A1 (Hyperion Catalysis International) beschrieben, bei dem Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen
- 15 oberhalb von 800 – 1000°C über einen eisenhaltigen Katalysator umgesetzt werden. Ein gezieltes Aufwachsen graphenartiger Lagen auf Kohlenstoffnanoröhrchen ist jedoch auch mit diesem Verfahren nicht möglich.

- In einem Aufsatz von Huang et al. (Small 2007, 3, 1735) wird ein nicht-katalytisches
- 20 Schichtenwachstum auf vorgegebenen Kohlenstoffnanoröhrchen beschrieben. Bei diesem Verfahren werden die Kohlenstoffnanoröhrchen zwischen zwei Goldelektroden durch einen Stromfluss joulesch auf ca. 2000 °C geheizt, so dass sich amorpher Kohlenstoff auf den Nanoröhrchen abscheidet. Ein Wachstum graphenartiger Kohlenstofflagen auf den Nanoröhrchen ist auch mit diesem Verfahren nicht erzielt worden. Zudem ist dieses Verfahren auch sehr
- 25 aufwändig.

- Ein Verfahren zur Herstellung dotierter Kohlenstoffnanoröhrchen ist aus der WO 2009/080204 A1 bekannt. Bei diesem Verfahren erfolgt ein katalytisches Wachsen von Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen in einer Wirbelschicht. Eine gezielte Dotierung der
- 30 Kohlenstoffnanoröhrchen, insbesondere eine unterschiedliche Dotierung der jeweiligen Kohlenstofflagen, ist mit dem Verfahren jedoch nicht möglich.

- Im Ergebnis ist es mit dem zuvor beschriebenen Stand der Technik daher bisher nicht möglich, Kohlenstoff graphitisch auf vorgegebenen Kohlenstoffnanoröhrchen abzuscheiden und so die
- 35 Anzahl der graphenartigen Lagen der Kohlenstoffnanoröhrchen zu erhöhen. Insbesondere kann der Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhrchen bisher nicht gezielt eingestellt werden. Weiterhin

erlauben die bekannten Verfahren auch keine gezielte Dotierung einzelner Lagen der Kohlenstoffnanoröhrchen.

Der vorliegenden Erfindung liegt unter anderem die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen zur Verfügung zu stellen, mit dem die Anzahl der graphenartigen Lagen von Kohlenstoffnanoröhrchen direkt erhöht werden kann. Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem das Dickenwachstum von Kohlenstoffnanoröhrchen gezielt eingestellt werden kann. Der Erfindung liegt unter anderem auch die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Kohlenstoffnanoröhrchen mit gezielten Dotierungen in bestimmten graphenartigen Lagen hergestellt werden können. Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, entsprechende Kohlenstoffnanoröhrchen sowie ein entsprechendes Kohlenstoffnanoröhrchenpulver zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgaben werden zumindest teilweise erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur Herstellung mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen gelöst, welches folgende Schritte umfasst:

- Vorlage eines Substrats aus Kohlenstoffnanoröhrchen in einem bewegten Bett eines Reaktors,
- Einbringen eines kohlenstoffhaltigen Precursors in das bewegte Bett,
- Reaktion des Precursors in dem bewegten Bett unter geeigneten Prozessbedingungen, die ein graphitisches Abscheiden von Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen des Substrats bewirken,
- Austrag der Kohlenstoffnanoröhrchen aus dem Reaktor.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, dass bei einem Verfahren mit diesen Schritten Kohlenstoff graphitisch auf den im Substrat vorliegenden Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschieden werden kann, so dass sich um die einzelnen Kohlenstoffnanoröhrchen zusätzliche graphenartige Lagen bilden. Im Gegensatz zu dem aus dem Stand der Technik bekannten Katalysator-abhängigen graphitischen Längenwachstum kommt es erfindungsgemäß zu einem weitgehend Katalysator-unabhängigen Dickenwachstum. Auf diese Weise kann der Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhrchen gezielt vergrößert werden (sog. epitaktisches Wachstum).

Als Substrat können grundsätzlich alle Arten von Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet werden. Beispiele für Kohlenstoffnanoröhrchen-Arten sind: Single-wall Nanoröhrchen mit einer einzigen graphenartigen Lage, Multi-wall Nanoröhrchen mit mehreren graphenartigen Lagen; Kohlenstoffnanoröhrchen mit tubularer Struktur, Bambus-, Wickel- oder Scroll-Struktur;

sogenannte Capped-Carbon-Nanotubes, bei denen zumindest eine röhrenartige graphenartige Lage an ihren Enden durch Fulleren-Halbkugeln abgeschlossen ist; oder auch jede mögliche Kombination der zuvor genannten Arten sowie Kohlenstoffnanofasern.

5 Das Substrat wird in einem bewegten Bett eines Reaktors vorgelegt. Ein Reaktor mit einem bewegten Bett ist verfahrenstechnisch insbesondere von einem Festbettreaktor sowie von einem Reaktor ohne Bett, wie zum Beispiel einem Flugstromreaktor, abzugrenzen. Bei einem Reaktor mit einem Bett ist das Substrat räumlich oberhalb eines Trägers lokalisiert. Bei einem Festbettreaktor kann das Substrat beispielsweise in einem nach oben geöffneten Schiffchen enthalten sein, wobei
10 das Schiffchen hier als Träger dient. Das Substrat befindet sich während des Verfahrens daher im Wesentlichen in Ruhe.

Im Gegensatz dazu wird das Substrat bei einem bewegten Bett während der Durchführung des Verfahrens durchmischt. Hierzu wird das Substrat vorzugweise zunächst auf die Oberfläche eines
15 Trägers aufgebracht, durch den das Substrat im Reaktor gehalten und räumlich lokalisiert wird. Während des Verfahrens wird dann das Substrat durchmischt, beispielsweise durch eine Bewegung des Trägers oder durch das Durchströmen des Substrats mit einem Gasstrom. Die Durchmischung des Substrats führt zu einem verbesserten Wärme- und Stofftransport innerhalb des Substrats und zu einem effizienteren Reaktionsablauf.

20

Bei Reaktoren ohne Bett, wie zum Beispiel Flugstromreaktoren, ist das Substrat hingegen räumlich nicht oberhalb eines Trägers lokalisiert, sondern wird durch den Reaktor bewegt, beispielsweise zusammen mit einem Gasstrom.

25 In Versuchen hat sich herausgestellt, dass durch die Verwendung eines Reaktors mit einem bewegten Bett graphitischer Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschieden werden kann. Im Gegensatz dazu wurde bei Versuchen mit einem Festbettreaktor lediglich das Abscheiden einer Rußschicht, insbesondere in Form von amorphem Kohlenstoff, auf den Nanoröhrchen festgestellt. Wie einleitend ausgeführt haben Oberlin, Endo und Koyama auch bei einem
30 Flugstromreaktor, also einem Reaktor ohne Bett, kein graphitisches Abscheiden von Kohlenstoff beobachten können.

Es wurde demnach erfindungsgemäß erkannt, dass die Verwendung eines bewegten Betts eine entscheidende Rolle für das graphitische Abscheiden von Kohlenstoff auf
35 Kohlenstoffnanoröhrchen spielt.

Das Substrat wird bevorzugt als Pulver, insbesondere als rieselfähiges Pulver vorgelegt. Die Rieselfähigkeit des Pulvers nach DIN EN ISO 6186 beträgt vorzugsweise 5 mL/s bis 100 mL/s, insbesondere 10 mL/s bis 70 mL/s. Hierdurch wird während des Verfahrens eine gute Durchmischung des Substrats im bewegten Bett erreicht. Die Rieselfähigkeit kann beispielsweise mit dem Rieselfähigkeitsgerät von der Firma Karg-Industrietechnik (Code-Nr. 1012.000) Modell PM und einer 15 mm Düse gemäss Norm ISO 6186 bestimmt werden.

Für eine gute Ausbeute, d.h. eine hohe Abscheiderate von graphitischem Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen, kann das Substrat zunächst mit einer Schüttdichte nach DIN EN ISO 60 von vorzugsweise 20 bis 500 kg/m³, weiter bevorzugt von 20 bis 450 kg/m³, insbesondere von 80 bis 350 kg/m³, auf dem Träger des Reaktors angeordnet werden.

Die Oberfläche des eingesetzten Substrats gemessen als BET entsprechend DIN ISO 9277 ist vorzugsweise größer als 20 m²/g, bevorzugt größer 100 m²/g, insbesondere größer 200 m²/g. Dadurch steht eine größere Oberfläche zur graphitischen Abscheidung zur Verfügung, so dass die Ausbeute erhöht werden kann.

Der kohlenstoffhaltige Precursor enthält oder besteht bevorzugt aus einer wahlweise substituierten aliphatischen, cyclischen, heterocyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung oder einer Mischung hieraus.

Aliphatisch bedeutet dabei unverzweigtes, verzweigtes und/oder cyclisches Alkan, Alken oder Alkin. Bevorzugt weisen die aliphatischen Moleküle etwa 1 bis etwa 20, insbesondere etwa 1 bis etwa 12 und besonders bevorzugt etwa 2 bis etwa 6 Kohlenstoffatome auf.

Praktische Versuche haben gezeigt, dass sich besonders gute Ergebnisse einstellen, wenn es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Precursor um ein zumindest teilweise ungesättigtes oder aromatisches Verbindung handelt oder der Precursor eine solche Verbindung oder eine Mischung daraus enthält.

Beispiele für teilweise ungesättigte Verbindungen sind unverzweigte, verzweigte und/oder cyclische Alkene oder Alkine, welche wahlweise substituiert sein können.

„Alken“ wie hier verwendet bedeutet dabei ein Kohlenwasserstoff Grundelement, das mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung enthält. Als erfindungsgemäß einsetzbare kohlenstoffhaltige Precursor kommen beispielsweise Ethylen, Propen, Buten, Butadien, Penten, Isopren, Hexen, 1-, 2- oder 3-Hepten, 1-, 2-, 3-, oder 4-Octen, 1-Nonen oder 1-Decen in Frage, wobei diese wahlweise substituiert sein können, wie z.B. Acrylnitril.

„Alkin“ wie hier verwendet bedeutet ein Kohlenwasserstoff Grundelement, das mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindung enthält. Als erfindungsgemäß einsetzbare kohlenstoffhaltige Precursor kommen beispielsweise Ethin, Propin, Butin, Pentin, Hexin, 1-, 2- oder 3-Heptin, 1-, 2-, 3-, oder 4-Octin, Nonin oder Decin in Frage, wobei diese wahlweise substituiert sein können.

Als cyclische Alkene oder Alkine kommen nicht-aromatische, mono- oder multicyclische Ringsysteme von beispielsweise etwa 3 bis etwa 10, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen in Frage, die im Falle der Cycloalkene mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, im Falle der Cycloalkine mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindung enthalten. Beispiele für monocyclische Cycloalkene sind Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und dergleichen. Ein Beispiel für ein multicyclisches Alken ist Norbornen.

Der kohlenstoffhaltige Precursor kann auch ein wahlweise substituiertes heterocyclisches Molekül enthalten oder aus diesem bestehen. Dabei bedeutet „heterocyclisch“ ein mono- oder multicyclisches Ringsystem von etwa 3 bis etwa 10, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 10, insbesondere bevorzugt etwa 5 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome in dem Ringsystem durch Heteroatome ersetzt sind.

„Heteroatom“ wie hier verwendet bedeutet ein oder mehrere Atome von Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Bor, Phosphor oder Silizium, wobei die jeweils oxidierten Formen mit umfasst sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die als kohlenstoffhaltige Precursoren eingesetzten heterocyclischen Verbindungen mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Heteroatom Doppelbindung.

„Aromatisches Molekül“ oder „aromatische Verbindung“ wie hier verwendet umfasst wahlweise substituierte carbocyclische und heterocyclische Verbindungen, die ein konjugiertes Doppelbindungssystem enthalten. Heterocyclische Aromaten werden auch als „Heteroaromaten“ bezeichnet. Beispiele für erfindungsgemäße aromatische Moleküle sind wahlweise substituierte monocyclische aromatische Ringe mit 0 bis 3 Heteroatomen, die unabhängig voneinander aus O, N und S ausgewählt sind, oder 8- bis 12-gliedrige aromatische bicyclische Ringsysteme mit 0 bis 5 Heteroatomen, die unabhängig voneinander aus O, N und S ausgewählt sind. Als erfindungsgemäß einsetzbare kohlenstoffhaltige Precursor kommen beispielsweise wahlweise substituiertes Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyrazin, Chinoxalin, Acridin, Pyrimidin,

Chinazolin, Pyridazin, Cinnolin, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Pyrrol, Indol, Isoindol, Thiophen, Benzothiophen, Imidazol, Benzimidazol, Purin, Pyrazol, Indazol, Oxazol, Benzoxazol, Isoxazol, Benzisoxazol, Thiazol und/oder Benzothiazol in Frage.

- 5 Wenn hier von „wahlweise substituiert“ die Rede ist, so ist damit gemeint, dass das Molekül bzw. die Verbindung entweder unsubstituiert sein kann oder mehrere, bevorzugt 1 bis 3, Substituenten tragen kann. Die Substituenten können rein aliphatisch sein oder ein oder mehrere Heteroatome enthalten. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₀-aliphatisch, C₃- bis C₁₀-cycloaliphatisch, C₆- bis C₁₀-Aryl, 5- bis 10-gliedriges Heteroaryl oder 3- bis 10-gliedriges Heterocyclyl C₁- bis C₆-Halogenalkyl, C₁- bis C₁₀-alkoxy, Halogen, NO₂, -OH, -CN, -Sulfo, -Phosphono und -Silanyl.
- 10

- Beispiele für kohlenstoffhaltige Precursor, die in der Praxis gute bis sehr gute Ergebnisse erzielt haben, sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Ethylen oder Acrylnitril und aromatische Moleküle wie Benzol oder Pyridin.
- 15

- Die Verwendung eines Reaktors mit einem bewegten Bett ermöglicht, dass Prozessbedingungen eingestellt werden können, bei denen Kohlenstoff graphitisch auf den Kohlenstoffnanoröhrchen im Substrat abgeschieden wird. Beim graphitischen Abscheiden von Kohlenstoff kommt es, insbesondere im Gegensatz zum Abscheiden von amorphem Kohlenstoff, auf den Kohlenstoffnanoröhrchen zur Ausbildung weiterer graphenartiger Lagen. Diese Lagen können beispielsweise eine tubulare Struktur, oder auch eine Scroll-Struktur aufweisen.
- 20

- Die Parameter für die Prozessbedingungen, bei denen ein graphitisches Abscheiden erfolgt, sind zum Teil vom verwendeten Reaktor abhängig. Als Anhaltspunkte für typische Verfahrensparameter werden weiter unten Beispiele für Prozessbedingungen angegeben, bei denen ein graphitisches Abscheiden nachgewiesen werden konnte. Die Prozessbedingungen umfassen insbesondere die wichtigen Parameter der Prozesstemperatur sowie der Bewegung des bewegten Bettes. Bei Wirbelschichtreaktoren wird die Bewegung des Bettes beispielsweise durch den Gasfluss durch die Wirbelschicht bestimmt. Weiterhin können auch die Prozessdauer sowie die Art des verwendeten Precursors für die Herstellung der Kohlenstoffnanoröhrchen wichtig sein.
- 25
- 30

- Nach Durchführung des Verfahrens können die Kohlenstoffnanoröhrchen dem Reaktor entnommen werden. Aufgrund der während des Verfahrens auf den Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschiedenen graphenartigen Lagen weisen diese nunmehr im Durchschnitt einen größeren äußeren Durchmesser auf.
- 35

Für die Prozessbedingungen die das graphitische Abscheiden bewirken, kann bevorzugt eine Prozesstemperatur im Bereich von 850 °C bis 1300 °C, vorzugsweise im Bereich von 900 °C bis 1300 °C, insbesondere von 950 °C bis 1300 °C eingestellt werden. Messungen haben ergeben, dass unterhalb einer Temperatur von 850 °C keine nennenswerte Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff erfolgt. Oberhalb von 1300 °C werden die thermischen Belastungen für den Reaktor so groß, dass nur noch spezielle Reaktormaterialien eingesetzt werden können, durch welche das Verfahren teuer und unwirtschaftlich würde. Die höchsten Ausbeuten des Verfahrens wurden experimentell in einem bevorzugten Bereich zwischen 950°C und 1050°C festgestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens beträgt der Anteil an aktivem Katalysatormaterial, welches ein Längenwachstum von Kohlenstoffnanoröhrchen bewirken könnte, im bewegten Bett während des Verfahrens weniger als 5000 ppm, vorzugsweise weniger als 1000 ppm, insbesondere weniger als 500 ppm. Auf diese Weise kann das Dickenwachstum erhöht werden, d.h. der Anteil des als Precursor eingebrachten Kohlenstoffs, der graphitisch auf den Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschieden wird.

Katalysatoren, die ein Längenwachstum von Kohlenstoffnanoröhrchen bewirken, werden insbesondere bei der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen in bekannten Verfahren eingesetzt. Beispielsweise werden hierzu häufig Eisen-, Kobalt- oder Nickel-haltige Katalysatoren verwendet.

Es hat sich heraus gestellt, dass die Gegenwart derartiger Katalysatoren bei dem beschriebenen Verfahren das Dickenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen verringern kann. Dies ist vermutlich dadurch begründet, dass der durch die Precursoren zur Verfügung gestellte Kohlenstoff für das durch die Katalysatoren angeregte Längenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen verbraucht wird, so dass für ein graphitisches Abscheiden und so für ein Dickenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen nicht mehr ausreichend Kohlenstoff zur Verfügung steht.

Die Angabe der Katalysatormenge in Teilen pro Million (ppm) bezieht sich auf den Gewichtsanteil des Katalysatormetalls am Gesamtgewicht des Substrats. Weiterhin ist diese Angabe auf den Anteil der Katalysatorteilchen beschränkt, die im Substrat aktiv für eine Katalyse zur Verfügung stehen. Passivierte Katalysatorteilchen, insbesondere durch Encapping wie zum Beispiel im Inneren von Kohlenstoffnanoröhrchen eingeschlossene Katalysatorteilchen, sind vorliegend irrelevant und daher in der Mengenangabe nicht berücksichtigt.

Die für das Verfahren vorteilhaften geringen Konzentrationen der Katalysatoren können in einer weiteren Ausführungsform dadurch erreicht werden, dass für das Substrat gereinigte, insbesondere säuregereinigte Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet werden. Bei der katalytischen Herstellung von

Kohlenstoffnanoröhrchen bleiben regelmäßig Reste des verwendeten Katalysators im hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchenpulver zurück. Dies ist beispielsweise bei kommerziell erhältlichen Kohlenstoffnanoröhrchen, wie Baytubes(R) C 150 P, der Fall. Diese Katalysatorenreste können durch eine Säurewäsche, insbesondere mit Salzsäure, aus dem Kohlenstoffnanoröhrchenpulver
5 größtenteils entfernt werden, so dass säuregereinigte Kohlenstoffnanoröhrchen nur noch sehr geringe Katalysatorrestgehalte aufweisen.

Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens werden die Prozessbedingungen, insbesondere Temperatur, Druck und/oder Gaszusammensetzung im Reaktor, so gewählt, dass die kinetische
10 Konstante für das Dickenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen, d.h. für das graphitische Abscheiden von Kohlenstoff auf den äußeren Graphenschichten der Kohlenstoffnanoröhrchen, größer ist als die kinetische Konstante für das durch Katalysatorbestandteile verursachte Längenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen. Bevorzugt werden die kinetischen Konstanten über die Prozessbedingungen so eingestellt, dass das Verhältnis von dem für das Dickenwachstum
15 verbrauchten Kohlenstoff zu dem für das Längenwachstum verbrauchten Kohlenstoff größer 1, bevorzugt größer 5, insbesondere größer 10 ist. Bei moderaten Temperaturen zeigen katalytische Prozesse wie das Längenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen in der Regel einen höheren Umsatz als nicht-katalytische Prozesse wie das Dickenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen. Die zuvor genannten Verhältnisse können daher insbesondere bei möglichst hohen
20 Prozesstemperaturen erreicht werden, vorzugsweise bei Prozesstemperaturen von mehr als 900 °C, insbesondere von mindestens 950 °C.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als bewegtes Bett eine Wirbelschicht eines Wirbelschichtreaktors verwendet. Bei einem Wirbelschichtreaktor wird
25 das Substrat auf einem Träger, insbesondere einer Trägerplatte, abgelegt. Durch im Träger vorgesehene Düsenöffnungen wird ein Gasstrom in das Substrat eingeleitet, so dass das Substrat und der Gasstrom eine sogenannte Wirbelschicht ausbilden. Die Wirbelschicht zeichnet sich durch ein flüssigkeitsähnliches Verhalten aus, bei der die einzelnen Teilchen des Substrats im Gasstrom durchmischt werden. Neben der guten Durchmischung des Substrats wird in der Wirbelschicht
30 auch ein guter Wärme- und Stofftransport erreicht, so dass in der Wirbelschicht im Wesentlichen homogene Prozessbedingungen vorliegen. Hierdurch wird ein gleichmäßiges graphitisches Abscheiden von Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen begünstigt. In Versuchen wurden mit dem Wirbelschichtreaktor entsprechend hohe Ausbeuten erreicht.

35 Als Wirbelschichtreaktor kann beispielsweise ein Quarzwirbelschichtreaktor verwendet werden, bei dem der Reaktor im Wesentlichen durch eine Quarzglasinhausung, beispielsweise ein Quarzglasrohr, gebildet wird.

Bei einer alternativen Ausführungsform des Verfahrens kann das bewegte Bett auch durch einen Drehrohrreaktor bereitgestellt werden. Ein Drehrohrreaktor weist ein Reaktorrohr auf, dessen Längsachse in einem geringen Winkel von beispielsweise $1 - 5^\circ$ zur Horizontalen ausgerichtet ist.

5 Das Reaktorrohr ist drehbar um seine Längsachse gelagert und zur Drehung um diese Achse antreibbar. Für die Durchführung des Verfahrens wird zunächst das Substrat auf die Innenfläche des Reaktorrohres aufgebracht. Anschließend wird das Reaktorrohr um seine Längsachse gedreht, während ein Kohlenstoff-haltiger Precursor in das Reaktorrohr eingebracht wird.

10 In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens, bei der als bewegtes Bett die Wirbelschicht eines Wirbelschichtreaktors verwendet wird, wird für die Prozessbedingungen, die das graphitische Abscheiden bewirken, ein Gasfluss durch die Wirbelschicht so eingestellt, dass eine stabile Fluidisierung gegeben ist. Mit diesem Gasflussbereich wurden experimentell gute Ausbeuten beim graphitischen Abscheiden des Kohlenstoffs festgestellt. Zur Steuerung der Ausbeute und des
15 Prozesses selbst können auch Gasgemische, z.B. ein Gemisch aus einem inerten Trägergas mit dem kohlenstoffhaltigen Precursor verwendet werden.

Unter einer stabilen Fluidisierung wird verstanden, dass der Gasfluss eine Geschwindigkeit aufweist, welche größer oder gleich der Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit ist. Zur Bestimmung
20 der Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit wird auf die WO 2007/118668 A2 verwiesen, deren Inhalt durch Bezugnahme Teil der vorliegenden Beschreibung sein soll. Insbesondere wird auf die Formel (1) auf Seite 7 der WO 2007/118668 A2 zur Bestimmung der Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit verwiesen.

25 In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird für die Prozessbedingungen, die das graphitische Abscheiden bewirken, ein Precursoreintrag in den Reaktor von 0,0001 bis 1 g, bevorzugt 0,001 bis 0,2 g, insbesondere 0,005 bis 0,1 g, pro Gramm Substrat und pro Minute eingestellt. Dieser Precursoreintrag hat sich experimentell als vorteilhaft für eine hohe Ausbeute des Verfahrens herausgestellt. Bei einem geringeren Precursoreintrag steht für ein optimales
30 graphitisches Abscheiden zu wenig Kohlenstoff zur Verfügung. Bei einem höheren Precursoreintrag wird ein Teil des Precursors nicht umgesetzt oder sogar in nicht graphitischer Form abgeschieden, so dass die Ergebnisse des Verfahrens beeinträchtigt werden.

Das Verfahren kann kontinuierlich, quasi-kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt
35 werden. Bei einer kontinuierlichen Verfahrensführung werden dem Wirbelschichtreaktor kontinuierlich Kohlenstoffnanoröhrchen als Substrat zugeführt und/oder prozessierte Kohlenstoffnanoröhrchen entnommen. Bei einer diskontinuierlichen Verfahrensweise wird das

Verfahren in aufeinanderfolgenden Chargen (Batches) durchgeführt. Für eine Charge wird ein Substrat vorgelegt, und das möglichst vollständig zum Produkt umgewandelte Substrat wird dem Wirbelschichtreaktor am Ende des Verfahrens im Wesentlichen vollständig entnommen. Bei einer quasi-kontinuierlichen Verfahrensweise wird dem Wirbelschichtreaktor am Ende eines
5 Verfahrensablaufs nur ein gewisser Teil des Produkts entnommen und das Substrat entsprechend wieder aufgefüllt.

Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens, insbesondere beim quasi-kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren, wird eine Prozessdauer zwischen 10 bis 600 min., bevorzugt
10 10 bis 120 min. eingestellt.

Bevorzugt wird die Prozessdauer so eingestellt, dass die Durchmesser-Verteilung der hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen nach Ende des Verfahrens ein Durchmesser-Verhältnis D_{90} / D_{10} von kleiner 4, bevorzugt kleiner 3 aufweisen. Weiter bevorzugt wird die Prozessdauer so eingestellt,
15 dass das Durchmesser-Verhältnis D_{90} / D_{10} der hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen gegenüber dem entsprechenden Durchmesser-Verhältnis des Edukts, d.h. der als Substrat vorgelegten Kohlenstoffnanoröhrchen, um mindestens 20 %, bevorzugt um mindestens 30 %, insbesondere um mindestens 40 % verringert ist. Es wurde festgestellt, dass das graphitische Abscheiden des Kohlenstoffs bevorzugt auf Kohlenstoffnanoröhrchen erfolgt, welche in Bezug auf das Substrat
20 einen unterdurchschnittlichen Durchmesser aufweisen, da diese ein größeres Oberflächen-zu-Massen Verhältnis und daher im Verhältnis eine größere Reaktionsfläche für das Abscheiden des Kohlenstoffs aufweisen. Durch diesen Effekt erhöht sich der Durchmesser der dünneren Kohlenstoffnanoröhrchen im Durchschnitt schneller als der Durchmesser der dickeren Kohlenstoffnanoröhrchen, so dass im Ergebnis die Durchmesser-Verteilung der
25 Kohlenstoffnanoröhrchen enger wird.

Der Durchmesserwert D_{90} bzw. D_{10} bedeutet, dass 90% bzw. 10% der Kohlenstoffnanoröhren einen geringeren als diesen Durchmesser haben. Das Durchmesser-Verhältnis D_{90} / D_{10} entspricht dem Quotienten von D_{90} und D_{10} .

Der kohlenstoffhaltige Precursor enthält gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens eine zumindest teilweise ungesättigte oder aromatische Verbindung oder besteht hieraus. In Versuchen hat sich gezeigt, dass derartige Moleküle, wie beispielsweise Benzol oder Ethylen, ein graphitisches Abscheiden von Kohlenstoff bewirken. Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff oder
35 Kohlenstoff-Heteroatom Doppelbindung bzw. insbesondere ein aromatischer Ring begünstigen demnach das graphitische Abscheiden.

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit einzelnen dotierten graphenartigen Lagen kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens dadurch erreicht werden, dass der kohlenstoffhaltige Precursor eine Verbindung enthält oder daraus besteht, das Kohlenstoff und mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe Stickstoff, Bor, Phosphor oder Silizium umfasst, verwendet wird. Alternativ kann der kohlenstoffhaltige Precursor auch mindestens zwei Verbindungen enthalten, wobei mindestens eine davon Kohlenstoff und mindestens eine andere davon ein Element aus der Gruppe Stickstoff, Bor, Phosphor, oder Silizium umfasst. Anstelle von Sauerstoff, Stickstoff, Bor, Phosphor, oder Silizium kommen in der zuvor beschriebenen Ausführungsform auch andere zur Dotierung geeignete Fremdatome in Betracht.

Bei dieser Ausführungsform können auf den Kohlenstoffnanoröhrchen im Substrat gezielt graphenartige Lagen abgeschieden werden, welche eine dem Precursor entsprechende Dotierung aufweisen. Hierdurch können beispielsweise Kohlenstoffnanoröhrchen erzeugt werden, die verschiedene Lagen mit unterschiedlicher Dotierung bzw. sowohl dotierte als auch undotierte Lagen aufweisen.

Bei dem Verfahren kann beispielsweise in einem ersten Schritt ein erster Precursor und in einem zweiten, zeitlich nachgelagerten Schritt ein zweiter Precursor in das bewegte Bett eingebracht werden. Auf diese Weise können nacheinander verschiedenartige graphenartige Lagen, insbesondere dotierte und undotierte bzw. verschiedenartig dotierte Lagen, auf den Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschieden werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhrchen durch individuelle Dotierung gezielt zu beeinflussen und damit bedarfsgemäße Kohlenstoffnanoröhrchen zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise können durch das alternierende Einbringen verschiedener Precursoren Kohlenstoffnanoröhrchen mit hinsichtlich ihrer Dotierung alternierenden Lagen hergestellt werden.

Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird bei einem mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen, aufweisend mindestens eine erste und eine zweite graphenartige Lage, wobei die zweite Lage im Querschnitt des Kohlenstoffnanoröhrchens außerhalb der ersten Lage angeordnet ist, erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass eine der beiden Lagen eine erste Dotierung aufweist und die andere der beiden Lagen eine zweite, andersartige Dotierung aufweist oder undotiert ist. Beispielsweise kann die zweite Lage, d.h. die äußere Lage, eine erste Dotierung aufweisen, während die erste Lage, d.h. die innere Lage undotiert ist oder eine zweite, andersartige Dotierung aufweist. Alternativ kann die erste Lage, d.h. die innere Lage, eine erste Dotierung aufweisen, während die zweite Lage, d.h. die äußere Lage undotiert ist oder eine zweite, andersartige Dotierung aufweist.

Durch die gezielte Dotierung einzelner graphenartiger Lagen können die Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhrchen bedarfsgemäß eingestellt werden. Hieraus ergeben sich neue Einsatzgebiete für die Kohlenstoffnanoröhrchen. Durch die gezielte Einstellung der elektrischen bzw. elektronischen Eigenschaften sind die Kohlenstoffnanoröhrchen als Komponenten in elektronischen Schaltungen einsetzbar. Durch gezielte Einstellung der chemischen Eigenschaften können die Kohlenstoffnanoröhrchen als Katalysatoren eingesetzt werden. Hierzu lassen sich die Kohlenstoffnanoröhrchen durch die Dotierung gezielt funktionalisieren. Weiterhin kann durch die Dotierung die Kompatibilität der Kohlenstoffnanoröhrchen mit anderen Materialien eingestellt werden, beispielsweise für den Einsatz in Verbundmaterialien. Ein weiteres mögliches Potential der gezielt dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen ergibt sich im Bereich von Elektrodenmaterialien und der Lithium-Ionen Batterien. Insbesondere kommt eine Verwendung der Kohlenstoffnanoröhrchen als Leitfähigkeitsadditiv oder Anodenmaterial in Frage.

Die zuvor beschriebenen Kohlenstoffnanoröhrchen werden bevorzugt mit einem der zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt. Umgekehrt werden die zuvor beschriebenen Verfahren bevorzugt dazu verwendet, derartige Kohlenstoffnanoröhrchen herzustellen.

Die zweite Lage des Kohlenstoffnanoröhrchens ist im Querschnitt außerhalb der ersten Lage angeordnet. Unter einer solchen Anordnung wird verstanden, dass es sich bei der ersten Lage um eine in Bezug auf den Querschnitt des Kohlenstoffnanoröhrchens weiter innen liegende Lage und bei der zweiten Lage um eine weiter außen, d.h. eine weiter vom Mittelpunkt des Querschnitts entfernte Lage handelt.

Die erste und die zweite Lage können unmittelbar übereinander liegen. Alternativ können zwischen der ersten und der zweiten Lage auch weitere Lagen angeordnet sein.

Die erste und die zweite Lage können beispielsweise jeweils eine tubulare Struktur aufweisen, so dass jede der beiden Lagen eine Röhrenform aufweist, wobei die zweite Lage die erste Lage umschließt. Alternativ können die Lagen auch in einer Scroll-Struktur vorliegen, bei der eine Struktur aus mehreren übereinanderliegenden, graphenartigen Lagen aufgewickelt ist. Eine äußere graphenartige Lage dieser Wicklung kann dann als zweite Lage und eine innere graphenartige Lage als erste Lage angesehen werden. Weiterhin sind auch Kombinationen möglich, beispielsweise mit tubularen inneren Lagen und äußeren Lagen vom Scroll-Typ oder umgekehrt.

Unter einer Dotierung wird verstanden, dass die ansonsten graphenartige Struktur einer Lage neben den Kohlenstoffatomen zusätzlich auch Fremdatome aufweist, vorzugsweise mindestens 1,5 at.%, bevorzugt mindestens 2 at.%, weiter bevorzugt mindestens 5 at.%, insbesondere mindestens 10

at.%. Diese können beispielsweise anstelle von Kohlenstoffatomen an Gitterplätzen oder Störstellen des Graphengitters angeordnet sein. Unter einer undotierten Lage wird eine graphenartige Lage verstanden, welche nicht gezielt durch Fremdatome dotiert wurde, sodass die Störstellen innerhalb dieser Lage im natürlichen Störstellenbereich, d.h. insbesondere im Bereich \leq 1 at.%, insbesondere \leq 0,5 at.%, liegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Kohlenstoffnanoröhrchens ist eine der Lagen mit Stickstoff, Bor, Phosphor oder Silizium oder einer Kombination hiervon dotiert. Durch eine Dotierung mit einer oder mehreren Arten dieser Fremdatome können die Eigenschaften, insbesondere die elektrischen Eigenschaften, der Lagen gezielt geändert werden. Die andere der beiden Lagen ist in diesem Fall bevorzugt undotiert oder weist eine Dotierung mit einer andersartigen Fremdatomart aus der Gruppe Stickstoff, Bor, Phosphor oder Silizium auf.

Eine nächste bevorzugte Ausführungsform des Kohlenstoffnanoröhrchens ist dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenstoffnanoröhrchen eine dritte graphenartige Lage aufweist, dass die zweite Lage im Querschnitt des Kohlenstoffnanoröhrchens innerhalb der dritten Lage angeordnet ist und dass die erste und die dritte Schicht undotiert sind. Auf diese Weise wird ein Kohlenstoffnanoröhrchen mit alternierenden Schichten bereitgestellt, bei der eine dotierte Lage durch zwei undotierte Lagen umgeben wird. Ein derartiges Kohlenstoffnanoröhrchen ist beispielsweise durch eins der oben beschriebenen Verfahren herstellbar, bei dem in zeitlichen Abstand verschiedene Precursoren in das bewegte Bett eingebracht werden.

Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird weiterhin auch durch ein Kohlenstoffnanoröhrchenpulver gelöst, welches die oben beschriebenen Kohlenstoffnanoröhrchen enthält.

Bevorzugt weisen die Kohlenstoffnanoröhrchen des Kohlenstoffnanoröhrchenpulvers einen mittleren Durchmesser von 3 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 25 nm auf. Dieser Durchmesserbereich entspricht häufigen technischen Vorgaben und kann mit der Erfindung ohne weiteres erreicht werden.

Bei einer weiteren Ausführungsform weist die Durchmesserverteilung der Kohlenstoffnanoröhrchen nach Durchführung des Verfahrens ein Durchmesser Verhältnis D_{90} / D_{10} von kleiner 4, bevorzugt kleiner 3 auf. Bei einer weiteren Ausführungsform weist die Durchmesserverteilung der Kohlenstoffnanoröhrchen nach Durchführung des Verfahrens ein Durchmesser Verhältnis auf, das mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 %, insbesondere mindestens 40 % geringer ist als das Durchmesser Verhältnis des als Substrat vorgelegten Edukts.

Diese Ausführungsformen sind vorteilhaft, da neue Anwendungen von Kohlenstoffnanoröhrchen häufig eine vorgegebene, in der Regel enge Durchmesser-Verteilung erfordern. Diese ist mit den erfindungsgemäßen Kohlenstoffnanoröhrchen und dem entsprechenden Kohlenstoffnanoröhrchenpulver erreichbar. Die Herstellung kann beispielsweise wie zuvor für das Verfahren beschrieben durch entsprechende Einstellung der Prozessdauer erfolgen.

Das Kohlenstoffnanoröhrchenpulver weist bevorzugt eine Reinheit von mindestens 90 %, bevorzugt von mindestens 95 %, insbesondere von mindestens 97 %, auf. Unter der Reinheit wird vorliegend der Anteil in Gew.-% an Kohlenstoffnanoröhrchen im Pulver gegenüber anderen Bestandteilen wie insbesondere amorphem Kohlenstoff und anorganischen Metalloxiden verstanden. Es hat sich herausgestellt, dass mit der vorliegenden Erfindung Kohlenstoffnanoröhrchenpulver mit hoher Reinheit hergestellt werden können.

Als Maß für den hohen Anteil an graphitischem Kohlenstoff im Kohlenstoffnanoröhrchenpulver kann das Flächenverhältnis D / G der D-Bande zur G-Bande im Ramanspektrum herangezogen werden. Die D-Bande (disorder band) liegt bei ungefähr 1300 cm^{-1} und die G-Bande (graphite band) liegt bei ungefähr 1588 cm^{-1} . Zu Berechnung des Flächenverhältnisses D / G werden die Integrale des Ramanspektrums über die D-Bande und über die G-Bande berechnet und dann ins Verhältnis gesetzt. Das Kohlenstoffnanoröhrchenpulver zeigt im Ramanspektrum bevorzugt ein D/G-Verhältnis von kleiner 1,5, bevorzugt von kleiner 1 auf.

Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sowie konkrete Beispiele für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich im Folgenden aus der Beschreibung mehrerer Ausführungsbeispiele sowie experimenteller Ergebnisse. Hierbei wird auch auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen wird.

In den Zeichnungen zeigen

Fig. 1 ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Wirbelschichtreaktors,

Fig. 2 ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Drehrohrreaktors,

Fig. 3a - e Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Kohlenstoffnanoröhrchen, die insbesondere mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind,

Fig. 4 eine schematische Darstellung einer Graphenstruktur mit möglichen Positionen von Dotieratomen und

Fig. 5 ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens.

5

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Wirbelschichtreaktors. Der Wirbelschichtreaktor 2 weist ein Reaktorgehäuse 4 auf, das einen Reaktorraum 6 umgibt. Das Reaktorgehäuse 4 ist vorliegend als beidseitig geschlossenes Quarzglasrohr ausgebildet. Der Reaktorraum 6 wird nach unten durch eine Trägerplatte 8 begrenzt, 10 welche eine Mehrzahl an Düsenöffnungen 10 aufweist. Der Reaktor 2 weist weiterhin einen Gaseinlass 12 und einen Gasauslass 14 auf, die so angeordnet sind, dass ein Gas über den Gaseinlass 12 durch die Düsenöffnungen 10 in den Reaktorraum 6 strömen und diesen durch den Gasauslass 14 wieder verlassen kann. Am Gasauslass 14 kann eine Kondensationsfalle 15 vorgesehen sein, um die Menge von während des Verfahrens nicht umgesetztem Precursormaterial 15 bestimmen zu können.

Anstelle oder zusätzlich zu einer Kondensationsfalle 15 können an dieser Stelle auch entsprechende Vorrichtungen zur Abgasnachbehandlung wie zum Beispiel Abgasbrenner, Filter, Abgaswäscher und dergleichen vorgesehen sein.

20

Zu Beginn des Verfahrens wird über einen dafür vorgesehenen Zugang 16 ein pulverförmiges Substrat 18 aus Kohlenstoffnanoröhrchen als Edukt in den Reaktorraum 6 eingeführt (s. Pfeil 20) und mit einer Schüttdichte von beispielsweise 20 bis 450 kg/m³ auf die Trägerplatte 8 aufgebracht.

25

Ein Prozessgas wie zum Beispiel Stickstoff wird über den Gaseinlass 12 in den Reaktor 2 eingeleitet (vgl. Pfeil 22), welches durch die Düsenöffnungen 10 (vgl. Pfeil 24) in das Substrat 18 geführt wird. Das durch die Düsenöffnungen 10 strömende Prozessgas bildet mit dem Substrat 18 eine Wirbelschicht 26 aus, in der sich das Gemisch aus dem Prozessgas und dem Substrat in einen fluidisierenden, d.h. einem Flüssigkeits-ähnlichen Zustand, befindet. In der Wirbelschicht 26 30 kommt es zu einer starken Durchmischung des Substrats sowie zu einem guten Wärmeausgleich. Durch die Wirbelschicht 26 liegt das Substrat im Reaktor 2 in einem bewegten Bett 27 vor.

30

Innerhalb des Reaktorraums 6, insbesondere innerhalb der Wirbelschicht 26, wird durch dazu vorgesehene Heizmittel (nicht gezeigt) eine Prozesstemperatur im Bereich von 950°C bis 1300°C, 35 insbesondere 1000°C eingestellt. Beispielsweise kann das Prozessgas vor dem Einleiten in die Wirbelschicht durch die Heizmittel auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden. Die dann im Prozessgas gespeicherte Wärmeenergie wird in der Wirbelschicht auf das Substrat übertragen.

Ein kohlenstoffhaltiger Precursor, insbesondere Ethylen oder Benzol, wird nun in die Wirbelschicht 26 eingebracht. Dies kann über den Einlass 12 zusammen mit dem Prozessgas erfolgen oder auch durch einen separaten Eingang. Bei Verwendung eines gasförmigen Precursors kann dieser gleichzeitig auch als Prozessgas verwendet werden.

Innerhalb des Reaktorraums 6 reagiert der Precursor in der Wirbelschicht 26 und führt bei geeignet eingestellten Prozessbedingungen zur Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen.

Nach Ende des Prozesses kann das Verfahrensprodukt, d.h. die durch die Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff veränderten Kohlenstoffnanoröhrchen des Substrats 18, durch den Zugang 16 wieder aus dem Wirbelschichtreaktor 2 entnommen werden (Pfeil 28). Die Kohlenstoffnanoröhrchen im Substrat 18 weisen am Ende des Verfahrens im Durchschnitt einen erhöhten Durchmesser und eine erhöhte Schüttdichte auf, da sich durch das graphitische Abscheiden weitere graphenartige Lagen um die einzelnen Kohlenstoffnanoröhrchen gebildet haben. Der Zugang 16 kann eine Schleuse aufweisen, durch die zu Beginn des Verfahrens das Edukt bzw. am Ende des Verfahrens das Produkt geführt werden kann. Hierbei kann ein Gasaustausch des Wirbelschichtreaktors stattfinden. Eine Schleuse wird insbesondere für den diskontinuierlichen Betrieb vorgesehen. Es ist jedoch auch eine kontinuierliche oder quasi-kontinuierliche Verfahrensweise möglich.

Beispiele für geeignete Prozessbedingungen werden im Zusammenhang mit der Beschreibung von Versuchsergebnissen weiter unten dargestellt.

Fig. 2 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel des Verfahrens unter Verwendung eines Drehrohrreaktors. Der Drehrohrreaktor 32 weist ein Rohr 34 auf, dessen Längsachse 38 um einen kleinen Winkel α von beispielsweise 1° bis 5° zum horizontalen Untergrund 36 geneigt ist. Das Rohr 34 ist mittels eines dafür vorgesehenen Antriebs (Pfeil 40) um seine Längsachse 38 drehbar.

Zu Beginn des Verfahrens wird ein Substrat 42 aus Kohlenstoffnanoröhrchen als Edukt in das Rohr 34 eingeführt (Pfeil 44) und mit einer Schüttdichte von beispielsweise 20 bis 450 kg/m^3 auf die inneren Rohrwand aufgebracht. Das Rohr 34 wird mittels des Antriebs in Drehung versetzt, so dass das Substrat 42 im Rohr 34 nun in einem bewegten Bett 45 vorliegt. Das Substrat 42 wird auf diese Weise während des Verfahrens gut durchmischt. Weiterhin ergibt sich innerhalb des Substrats ein guter Wärmeausgleich.

Innerhalb des Rohres 34, insbesondere innerhalb des Substrats 42, wird über vorgesehene Heizmittel (nicht dargestellt) eine Prozesstemperatur im Bereich von 950°C bis 1300°C, insbesondere 1000°C eingestellt.

5 Von einer Seite des Rohres 34 wird ein kohlenstoffhaltiger Precursor wie zum Beispiel Ethylen oder Benzol in das Rohr 34 eingebracht (Pfeil 46). Der Precursor kann beispielsweise allein oder mit einem Prozessgas wie Stickstoff in das Rohr eingebracht werden. Im bewegten Bett des Drehrohrreaktors 32 reagiert der Precursor unter geeignet eingestellten Prozessbedingungen, so dass Kohlenstoff graphitisch auf den Kohlenstoffnanoröhrchen des Substrats 42 abgeschieden wird.
10 Überschüssiges Precursormaterial oder ein das Precursormaterial transportierendes Prozessgas kann an der anderen Seite des Rohres 34 wieder aus diesem heraustreten (Pfeil 48). Das Prozessgas mit dem kohlenstoffhaltigen Precursormaterial kann alternativ auch in dieselbe Richtung geführt werden wie das Substrat.

15 Nach Ende des Prozesses kann das Verfahrensprodukt, d.h. die durch die Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff veränderten Kohlenstoffnanoröhrchen im Substrat 42, aus dem Rohr 34 entnommen werden (Pfeil 50). Die in dem Substrat enthaltenen Kohlenstoffnanoröhrchen weisen am Ende des Verfahrens einen erhöhten Durchmesser auf, da das graphitische Abscheiden von Kohlenstoff zur Bildung weiterer graphenartiger Lagen um die einzelnen Kohlenstoffnanoröhrchen
20 geführt hat.

Die Fig. 3a – 3e zeigen Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Kohlenstoffnanoröhrchen, die insbesondere mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

25 Fig. 3a zeigt ein erstes Kohlenstoffnanoröhrchen 60 in schematischer isometrischer Ansicht. Das Kohlenstoffnanoröhrchen 60 weist eine erste innere graphenartige Lage 64 und eine zweite äußere graphenartige Lage 62 auf. Die erste und zweite graphenartige Lage 62, 64 haben jeweils tubulare Struktur. Während die erste graphenartige Lage 64 undotiert ist, weist die zweite graphenartige Lage 62 eine Stickstoffdotierung auf. In der Graphenstruktur der zweiten Lage 62 sind also
30 Stickstoffatome an Kohlenstoff-Gitterplätzen eingelagert.

Fig. 3b zeigt ein weiteres Kohlenstoffnanoröhrchen 70 im Querschnitt mit einer ersten Lage 72, einer zweiten Lage 74 und einer dritten Lage 76. Die erste und dritte Lage 72 und 76 sind undotiert, während die zweite Lage 74 eine Stickstoffdotierung aufweist.

35 Kohlenstoffnanoröhrchen wie sie in Fig. 3a und 3b gezeigt sind, können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Für das Kohlenstoffnanoröhrchen 60 aus Fig. 3a

wird dazu auf ein im Substrat vorgelegtes, ursprünglich nur aus der ersten Lage 64 bestehendes Kohlenstoffnanoröhrchen durch Einbringen eines Kohlenstoff- und Stickstoff-haltigen Precursors, wie zum Beispiel Pyridin, in das bewegte Bett während des Verfahrens die mit Stickstoff-dotierte zweite Lage 62 abgeschieden. Indem in einem optionalen weiteren Schritt nur ein Kohlenstoff-haltiger Precursor in das bewegte Bett eingebracht wird, kann abschließend noch eine dritte undotierte graphenartige Lage abgeschieden werden, sodass sich die Struktur aus Fig. 3b ergibt.

Fig. 3c zeigt ein weiteres Kohlenstoffnanoröhrchen 80 im Querschnitt mit einer gewickelten Struktur (Wickel-Struktur), bei der eine einzelne Graphenschicht aufgewickelt ist, so dass sich eine erste innere Lage 82 und eine äußere zweite Lage 84 ergeben. Die innere Lage 82 ist mit Silizium dotiert, während die äußere Lage 84 undotiert ist. Das Kohlenstoffnanoröhrchen 80 lässt sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellen, indem auf ein im Substrat vorgelegtes Kohlenstoffnanoröhrchen mit gewickelter Struktur bestehend aus einer mit Silizium dotierten, graphenartigen Schicht durch das Einbringen eines Kohlenstoff-haltigen Precursors in das bewegte Bett eine zweite undotierten graphenartigen Lage 84 aus Kohlenstoff aufgebracht wird. Im dargestellten Ausführungsbeispiel hat sich die im Verfahren abgeschiedene Lage unmittelbar an die ursprüngliche Graphenschicht angeschlossen, so dass sich der Eindruck einer kontinuierlichen gewickelten Graphenschicht ergibt.

Fig. 3d zeigt ein weiteres Kohlenstoffnanoröhrchen 90 im Querschnitt, welches eine erste innere Lage 92 in Form einer gewickelten Struktur sowie eine äußere Lage 94 mit tubularer Struktur aufweist. Die innere Lage 92 ist undotiert, während die äußere Lage 94 mit Stickstoff dotiert ist. Dieses Kohlenstoffnanoröhrchen kann mit dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem auf ein Kohlenstoffnanoröhrchen mit gewickelter Struktur aus dem Substrat durch Einbringen eines kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Precursors in das bewegte Bett die tubulare, stickstoffdotierte graphenartigen zweiten Lage 94 aufgebracht wird.

Fig. 3e zeigt ein weiteres Kohlenstoffnanoröhrchen 100 im Querschnitt, welches im Innern eine Scroll-Struktur mit drei graphenartigen Lagen 102a - 102c sowie ein äußere gewickelte Struktur 104 aufweist. Die Lagen der Scroll-Struktur 102a - 102c sind undotiert, während die äußere Lage 104 mit Stickstoff dotiert ist. Das Kohlenstoffnanoröhrchen 100 kann mit dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem auf ein Kohlenstoffnanoröhrchen mit Scroll-Struktur aus dem Substrat durch Einbringen eines Kohlenstoff- und Stickstoff-haltigen Precursors in das bewegte Bett des Reaktors die weitere, gewickelte dotierte Lage 104 aufgebracht wird.

Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung einer graphenartigen Lage. In einer graphenartigen Lage 120 sind die Kohlenstoffatome 122 in einer charakteristischen hexagonalen Kristallstruktur mit

zweiatomiger Basis angeordnet, welche eine bienenwabenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome 122 ergibt. Bei Dotierung einer graphenartigen Lage wird gezielt ein Anteil an Fremdatomen 124 in die Graphenschicht 120 eingebracht. Die Fremdatome können an Kohlenstoffgitterplätzen sitzen (124a) und so jeweils ein Kohlenstoffatom ersetzen. Durch die
5 Dotierung der graphenartigen Lage 120 mit Fremdatomen können die Eigenschaften der Lage, insbesondere die elektrische Eigenschaften, gezielt verändert werden. Durch eine gezielte Dotierung einzelner Lagen eines Kohlenstoffnanoröhrchens können damit die gewünschten Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhrchen eingestellt werden.

10 Fig. 5 zeigt eine schematische Darstellung eines weiteren Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens. Beim Verfahren 130 wird in einem ersten Schritt 132 ein Substrat aus Kohlenstoffnanoröhrchen in einem bewegten Bett eines Reaktors vorgelegt. In einem zweiten Schritt 134 wird ein kohlenstoffhaltiger Precursor in das bewegte Bett eingebracht. In einem dritten Schritt 136 reagiert der Precursor in dem bewegten Bett unter geeigneten Prozessbedingungen, die
15 ein graphitisches Abscheiden von Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen des Substrats bewirken. In einem vierten Schritt 138 werden die Kohlenstoffnanoröhrchen aus dem Reaktor ausgetragen. Diese als Verfahrensprodukt ausgetragenen Kohlenstoffnanoröhrchen unterscheiden sich von den als Verfahrensedukt vorgelegten Kohlenstoffnanoröhrchen dadurch, dass zumindest auf einem Teil der Kohlenstoffnanoröhrchen zusätzliche graphenartige Lagen abgeschieden
20 wurden.

Im Folgenden werden konkrete Ausführungsbeispiele für die Durchführung des erfindungsmäßen Verfahrens sowie die Ergebnisse durchgeführter Versuche dargestellt.

25 Durchführung der Versuche:

Für die Versuche wurde ein Quarzglaswirbelschichtreaktor mit einem Quarzglasrohr mit 5 cm Innendurchmesser verwendet. Für das Ausgangssubstrat wurden (soweit nicht anders angegeben) Kohlenstoffnanoröhrchen vom Typ Baytubes(R) C 150 P verwendet. Diese
30 Kohlenstoffnanoröhrchen wurden (soweit nicht anders angegeben) säuregereinigt, um Katalysatorreste weitgehend zu entfernen.

Bei jedem Versuch wurden (soweit nicht anders angegeben) ca. 30 g Kohlenstoffnanoröhrchen (Einwaage) im Reaktor als Substrat vorgelegt und in einem Gasstrom aus Stickstoff und
35 Wasserstoff (beispielsweise ca. 2 l/min. Stickstoff und ca. 6 l/min. Wasserstoff) auf die gewünschte Abscheidetemperatur aufgeheizt. Anschließend wurde der gewünschte Precursor durch das vorgelegte Bett transportiert. Flüssige Precursoren wurden dazu mittels Spritzenpumpe in einen

Verdampfer befördert und vom Stickstoffgasstrom durch das vorgelegte Bett transportiert. Gasförmige Precursoren wurden unmittelbar in den Stickstoffgasstrom eingeleitet und so durch das vorgelegte Bett transportiert. Nach Ende des Prozesses wurden die Kohlenstoffnanoröhrchen dem Reaktor wieder entnommen.

5

Die Menge der abgeschiedenen Substanz wurde durch Auswaage bestimmt. Aus dem Verhältnis der Auswaage zur Einwaage wurde die Ausbeute, d.h. die relative Gewichtszunahme des Substrats berechnet.

10

Die Qualität des Kohlenstoffnanoröhrchenpulvers wurde nach Durchführung des Verfahrens im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Im TEM wurde zudem auch die Durchmesser- und Verteilung der Kohlenstoffnanoröhrchen bestimmt.

15

Weiterhin wurde die Qualität der abgeschiedenen Lagen durch optische Raman-Messungen an dem Kohlenstoffnanoröhrchenpulver untersucht. Zu diesem Zweck wurden aus dem Raman-Spektrum die relativen Signalstärken für die sp^3 -kovalenten und für die sp^2 -kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ermittelt und zueinander ins Verhältnis gesetzt. Die sp^2 -kovalenten Bindungen entsprechen dem Bindungstypus im Graphit bzw. Graphen und zeigen daher eine graphenartige Struktur der Lagen. Die sp^3 -kovalenten Bindungen entsprechen hingegen dem Bindungstypus im Diamant und zeigen bei den Kohlenstoffnanoröhrchen das Vorliegen von amorphem Kohlenstoff an. Ein kleines Verhältnis sp^3/sp^2 ist daher ein Indiz dafür, dass der Kohlenstoff graphitisch abgeschieden wurde.

20

25

Bei den Ergebnissen für die Raman-Messungen ist zu beachten, dass diese keine absoluten Verhältnisse zwischen sp^3 - und sp^2 -Bindungen wiedergeben. Entscheidend ist der relative Vergleich zu den Vergleichsversuchen bzw. zum Ausgangsmaterial, d.h. zum vorgelegten Substrat.

30

Bei der Verwendung von Fremdatom-haltigen Precursoren wie Stickstoff- oder Silizium-haltigen Precursoren wurde weiterhin die Fremdatomkonzentration im Produkt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelt.

Ergebnisse der Versuche:

- Entsprechend der obigen Versuchsbeschreibung wurden verschiedene Versuche (A – N) durchgeführt. Bei den Versuchen A und B wurden Kohlenstoff-haltige Precursoren zur
5 Abscheidung undotierter graphitischer Lagen eingesetzt. Weiterhin wurden Versuche mit dem aromatischen Stickstoff- und Kohlenstoff-haltigen Precursor Pyridin (Versuche C – H) sowie mit dem Silizium- und Kohlenstoff-haltigen Precursor $C_6H_{19}NSi_2$ (Versuch I), mit einem ungesättigten Stickstoff- und Kohlenstoff-haltigen Precursor Acrylnitril (Versuch J) und mit einem heterocyclischen, substituierten Stickstoff- und Kohlenstoff-haltigen Precursor Imidazol (Versuch
10 K) zur Abscheidung von mit Stickstoff bzw. mit Silizium dotierten Schichten durchgeführt. Die Versuche L und M dienen als Vergleichsversuche mit den Precursoren Wasserstoff und Stickstoff. Weiterhin wurde ein Vergleichsversuch N mit Graphit anstelle von Kohlenstoffnanoröhrchen als Substrat durchgeführt
- 15 Die Versuchsparameter der einzelnen Versuche sowie die Ergebnisse der Qualitätsuntersuchungen sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zusammengefasst:

	A	B	C	D	E	F	G (1)	H (2)
Precursor	Benzol	Ethylen	Pyridin	Pyridin	Pyridin	Pyridin	Pyridin	Pyridin
Schüttdichte [kg/m ³]	336	329	425	283	277	233	253,6	233,9
Temperatur [°C]	1000	1000	1000	950	900	850	1000	1000
Prozessgasstrom N ₂ [l/min]	2	-	2	2	2	2	2	2
Prozessgasstrom H ₂ [l/min]	5,2	5,2	5	5	5	5	5	5
Precursorfluss (Gas) [l/min]	1	3	1	1	1	1	1	1
Precursor-Gesamtmenge [g]	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8
Zeit [min.]	10	10	10	10	10	10	10	10
Ausbeute [%]	40	49	41	23	19	9	70	53
TEM-Mittelwert [nm]	14	14,6	13,4	14,4	12,9	12,7	12	14,6
TEM D90/D10	3,1	3,1	3	2,75	2,8			3,1
Raman sp ³ /sp ²	0,89	1	0,78	-	-	-		
Fremdatomgehalt [at. %]			N: 2,5	N: 2,8	N: 1,8	N: 1,5		N: 2,5
Ergebnis	++	++	++	+	o	-	++	++

Tabelle 1

	I	J	K	L	M	N (4)
Precursor	C ₆ H ₁₂ NSi ₂	Acryl-nitril	1-Metyl-imidazol (3)	H ₂	N ₂	Pyridin
Schüttdichte [kg/m ³]	302	238	276	217	215	343,3
Temperatur [°C]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Prozessgasstrom N ₂ [l/min]	4,5	1	1	2	7	1
Prozessgasstrom H ₂ [l/min]	0	2	2	5,2		2
Precursorfluss (Gas) [l/min]	0,082			= H ₂	= N ₂	0,3
Precursor-Gesamtmenge [g]	11,9	2,5	8,1			34,8
Zeit [min.]	20	6	10	20	20	10
Ausbeute [%]	30	13	25	0	0	0
TEM-Mittelwert [nm]	12,7	11,1	12,6	-	-	
TEM D90/D10	2,6	3,6	3,7			
Raman sp ³ /sp ²				1,05	1	
Fremdatomgehalt [at. %] ²	Si: 4,7	N: 1,9	N: 1,9			
Ergebnis	+	0	+	Vergleich	Vergleich	Vergleich

Tabelle 2

- (1) Für den Versuch G wurden als Substrat 20 g säuregereinigte Kohlenstoffnanoröhrchen vom Typ Nanocyl(TM) NC 7000 verwendet.
- (2) Für den Versuch H wurden als Substrat nicht-gereinigte Kohlenstoffnanoröhrchen vom Typ Baytubes(R) C 150 P verwendet.
- (3) Für den Versuch K wurde als Precursor eine Mischung aus 120 g Ethanol und 100 g Imidazol verwendet.
- (4) Für den Versuch N wurde als Substrat Graphit anstelle von Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet.

Im Einzelnen sind in den Tabellen 1 und 2 folgende Daten angegeben:

Precursor: Der im jeweiligen Versuch verwendete Precursor.

Schüttdichte: Schüttdichte des Substrats nach DIN EN ISO 60 in kg/m³ bei Einwaage.

Temperatur: Prozesstemperatur in der Wirbelschicht in °C.

Prozessgasstrom N₂: Stickstoff-Gasstrom durch die Wirbelschicht in l/min.

Prozessgasstrom H₂: Wasserstoff-Gasstrom durch die Wirbelschicht in l/min.

Precursorzufluss: Precursor-Gasstrom durch die Wirbelschicht in l/min unter Normbedingungen.

Precursor-Gesamtmenge: Precursormenge, die während des gesamten Prozesses durch die Wirbelschicht geleitet wird in g.

Zeit: Dauer des Prozesses (vom Beginn bis zum Ende der Precursorzuführung) in Minuten.

Ausbeute: Gewichtszuwachs des Substrats in Prozent, berechnet aus: 100 % *(Auswaage – Einwaage) / Einwaage.

TEM-Mittelwert: Statistischer Mittelwert der im TEM bestimmten Durchmesser-Verteilung der Kohlenstoffnanoröhrchen.

TEM D90/D10:	Verhältnis der Durchmesserwerte D90 und D10.
Raman D/G:	Verhältnis der Raman-Signale für die D-Bande und die G-Bande.
5 Fremdatomgehalt:	Anteil der Fremdatome in at.% (Element jeweils angegeben), bestimmt durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).
10 Ergebnis:	Ergebnis des Versuchs hinsichtlich einer effizienten Abscheidung graphitischen Kohlenstoffs auf den Kohlenstoffnanoröhrchen; ++: sehr gut; + : gut; o: befriedigend; - : schlecht; Vergleich: Vergleichsversuch.

Bei den in Tabelle 2 dargestellten Versuchen L und M handelt es sich um Vergleichsversuche, bei denen Kohlenstoff-freie Precursoren verwendet wurden. Daher erfolgte bei diesen Versuchen keine Abscheidung von Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen, so dass das Substrat auch keine Gewichtszunahme erfuhr und die Ausbeute entsprechend Null ist. In den Raman-Messungen wurde für diese Kohlenstoffnanoröhrchen ein Verhältnis der Raman-Signale D / G von etwa 1 wie beim Ausgangssignal gemessen. Aus diesem Vergleichswert ergibt sich, dass das vorrangig graphitische Aufwachsen von Kohlenstoff bei der Raman-Messung durch ein sp^3/sp^2 -Signalverhältnis von 1 oder kleiner 1 angezeigt wird.

In den Versuchen A und B in Tabelle 1 wurden Kohlenstoff-haltige Precursoren verwendet. Beide Versuche zeigen eine gute Ausbeute von 40 % bzw. 49 %. Das Verhältnis der Raman-Signale ist für Versuch C mit Benzol deutlich unter 1, so dass der Kohlenstoff im Wesentlichen graphitisch auf die Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschieden wurde. Für Ethylen in Versuch B lag das Verhältnis der Raman-Signale bei den angegebenen Versuchsbedingungen bei 1. Dies deutet an, dass der abgeschiedene Kohlenstoff die gleiche Graphitisierung aufweist wie die Kohlenstoffnanoröhrchen des Ausgangsmaterials.

Die Versuche C bis F sind eine Versuchsreihe mit Pyridin als Precursor, bei der bei ansonsten im Wesentlichen gleichbleibenden Versuchsbedingungen die Prozesstemperatur verändert wurde. Bei 1000 °C in Versuch C wird eine gute Ausbeute von 41 % erreicht. Das Verhältnis der Raman-Signale zeigt mit 0,78 ein überwiegendes graphitisches Abscheiden des Kohlenstoffs an. Mit sinkender Prozesstemperatur wurde ein Absinken der Ausbeute beobachtet, bis bei einer Prozesstemperatur von 850 °C nur noch eine Ausbeute von 9 % erreicht wurde.

Da es sich bei dem Precursor Pyridin um einen Kohlenstoff- und Stickstoff-haltigen Precursor handelt, sind die abgeschiedenen graphenartigen Lagen bei den Versuchen C bis F Stickstoff-dotiert. Mittels XPS-Untersuchungen wurden Dotierungswerte von 1,5 at.% bis 2,8 at.% nachgewiesen.

5

Beim Versuch G wurden als Substrat säuregereinigte Kohlenstoffnanoröhrchen eines anderen Herstellers, nämlich vom Typ Nanocyl(TM) NC 7000 verwendet. Auch mit diesen Kohlenstoffnanoröhrchen konnte eine sehr gute Ausbeute von 70 % erzielt werden.

10

Beim Versuch H wurden als Substrat wiederum Kohlenstoffnanoröhrchen vom Typ Baytubes(R) C 150 P verwendet, die jedoch nicht säuregewaschen wurden, so dass das Substrat einen gewissen Anteil an Katalysatorresten enthielt. Gleichwohl konnte bei einer Temperatur von 1000 °C eine Ausbeute von 53 % erreicht werden. Damit zeigt Versuch H, dass ein gezieltes Dickenwachstum von Kohlenstoffnanoröhrchen auch in Anwesenheit von Katalysatorresten gelingen kann, wenn

zum Beispiel die Prozessparameter so gewählt werden, dass insbesondere die kinetische Konstante für das Dickenwachstum größer ist als die kinetische Konstante für das durch Katalysatorbestandteile verursachte Längenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen.

15

20

Versuch I wurde mit dem neben Kohlenstoff auch Silizium enthaltenden Precursor $C_6H_{19}NSi_2$ durchgeführt, mit dem Silizium-dotierte graphenartige Lagen abgeschieden werden können. Bei diesem Versuch wurden ein Si-Gehalt im Produkt von 4,7 at.% und eine Ausbeute von 30 % erreicht.

25

Die Versuche J und K wurden wiederum mit Stickstoff-haltigen Precursoren, nämlich mit Acrylnitril bzw. 1-Methylimidazol durchgeführt. Beim Versuch K wurde hierzu als Precursor eine Mischung aus 120 g Ethanol und 100 g Imidazol verwendet.

30

35

Für viele der oben genannten Versuche ist in den Tabellen 1 und 2 das D90 / D10-Verhältnis der im TEM bestimmten Durchmesser-Verteilung der Kohlenstoffnanoröhrchen angegeben. Diese Werte geben Auskunft über die Durchmesser-Verteilung der Kohlenstoffnanoröhrchen. Da das graphitische Abscheiden bevorzugt auf den Kohlenstoffnanoröhrchen mit kleinerem Durchmesser erfolgt, wird die Durchmesser-Verteilung im Laufe des Prozesses enger. Bei den durchgeführten Versuchen war die Verfahrensdauer im Bereich von 6 und 20 Minuten noch relativ kurz. In allen Versuchen mit einer Abscheidung führte dies zu einem Durchmesser-Verhältnis D90 / D10 von signifikant kleiner 4, während das Ausgangsmaterial ein Verhältnis von deutlich über 4 aufwies. Durch eine Erhöhung der Verfahrensdauer auf mindestens 20 oder mindestens 30 Minuten kann

erreicht werden, dass die Durchmesser-Verteilung noch enger und das D90/D10-Verhältnis entsprechend kleiner wird.

- 5 Versuch N in Tabelle 2 zeigt abschließend noch ein Vergleichsbeispiel, bei dem als Substrat Graphit anstelle von Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet wurde. Trotz gleichem Precursor und gleicher Prozesstemperatur wie beim Versuch E konnte bei diesem Versuch keine Abscheidung von Kohlenstoff beobachtet werden, so dass die Ausbeute entsprechend 0 % beträgt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100), umfassend folgende Schritte:
 - 5 - Vorlage eines Substrats (18, 42) aus Kohlenstoffnanoröhrchen in einem bewegten Bett (27, 45) eines Reaktors (2, 32),
 - Einbringen eines kohlenstoffhaltigen Precursors in das bewegte Bett (27, 45),
 - Reaktion des Precursors in dem bewegten Bett (27, 45) unter geeigneten Prozessbedingungen, die ein graphitisches Abscheiden von Kohlenstoff auf den Kohlenstoffnanoröhrchen des Substrats (18, 42) bewirken,
 - 10 - Austrag der Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100) aus dem Reaktor (2, 32).
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 - 15 dass für die Prozessbedingungen, die das graphitische Abscheiden bewirken, eine Prozesstemperatur im Bereich von 850 °C bis 1300 °C, vorzugsweise im Bereich von 900 °C bis 1300 °C, insbesondere von 950 °C bis 1300 °C eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 - 20 dass der Anteil an Katalysatoren, die ein Längenwachstum von Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100) bewirken, im bewegten Bett (27, 45) während des Verfahrens weniger als 5000 ppm, vorzugsweise weniger als 1000 ppm, insbesondere weniger als 500 ppm beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
 - 25 dass für das Substrat (18, 42) gereinigte, insbesondere säuregereinigte, Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100) verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
 - 30 dass die Prozessbedingungen, insbesondere Temperatur, Druck und/oder Gaszusammensetzung im Reaktor, so gewählt werden, dass das Verhältnis der kinetischen Konstante für das Dickenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen zur kinetischen Konstante für das durch Katalysatorbestandteile verursachte Längenwachstum der Kohlenstoffnanoröhrchen größer 1, bevorzugt größer 5, insbesondere größer 10 ist.
 - 35

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass als bewegtes Bett (27, 45) eine Wirbelschicht (26) eines Wirbelschichtreaktors (2)
5 verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass für die Prozessbedingungen, die das graphitische Abscheiden bewirken, ein
10 Precursoreintrag in den Reaktor (2, 32) von 0,0001 bis 1 g pro Gramm Substrat (18, 42)
und pro Minute eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass der kohlenstoffhaltige Precursor eine wahlweise substituierte aliphatische, cyclische,
heterocyclische, aromatische und/oder heteroaromatisches Verbindung oder eine Mischung
hieraus enthält oder daraus besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die aliphatische oder heterocyclische Verbindung zumindest teilweise ungesättigt ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass der kohlenstoffhaltige Precursor eine Verbindung enthält oder daraus besteht, die
Kohlenstoff und mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe Stickstoff, Bor, Phosphor oder
Silizium umfasst; oder der kohlenstoffhaltige Precursor mindestens zwei Verbindungen
enthält, wobei mindestens eine davon Kohlenstoff und mindestens eine andere davon ein
Element aus der Gruppe Stickstoff, Bor, Phosphor, oder Silizium umfasst.
30
11. Mehrwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100), insbesondere herstellbar
nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, aufweisend mindestens eine erste
und eine zweite graphenartige Lage (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120), wobei die
zweite Lage im Querschnitt des Kohlenstoffnanoröhrchens (60, 70, 80, 90, 100) außerhalb
35 der ersten Lage angeordnet ist,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine der beiden Lagen (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) eine erste Dotierung

aufweist und die andere der beiden Lagen (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) eine zweite, andersartige Dotierung aufweist oder undotiert ist.

- 5 12. Kohlenstoffnanoröhrchen nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine der Lagen (62, 64, 72, 76, 84, 92, 94, 102, 104, 120) mit Stickstoff, Bor,
Phosphor oder Silizium dotiert ist.
- 10 13. Kohlenstoffnanoröhrchenpulver aufweisend Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100)
nach Anspruch 11 oder 12.
- 15 14. Kohlenstoffnanoröhrchenpulver nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kohlenstoffnanoröhrchen (60, 70, 80, 90, 100) einen mittleren Durchmesser
zwischen 3 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm, insbesondere zwischen 10
und 25 nm aufweisen.
- 20 15. Kohlenstoffnanoröhrchenpulver nach Anspruch 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Kohlenstoffnanoröhrchenpulver ein Durchmesser Verhältnis D_{90} / D_{10} von kleiner
4, bevorzugt kleiner 3 aufweist.
- 25 16. Kohlenstoffnanoröhrchenpulver nach einem der Ansprüche 13 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Kohlenstoffnanoröhrchenpulver eine Schüttdichte von 20 bis 500 kg/m³ aufweist.

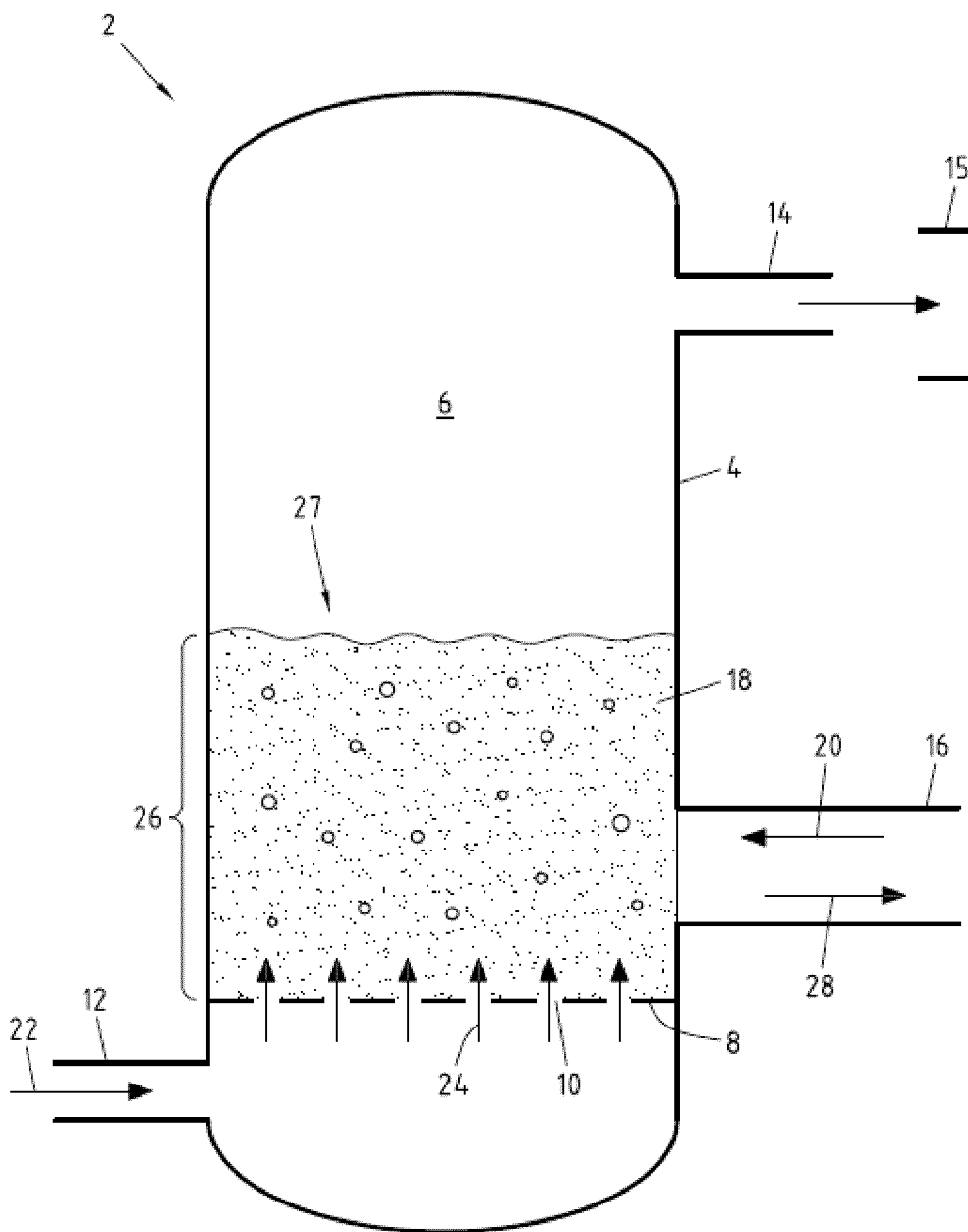


Fig.1

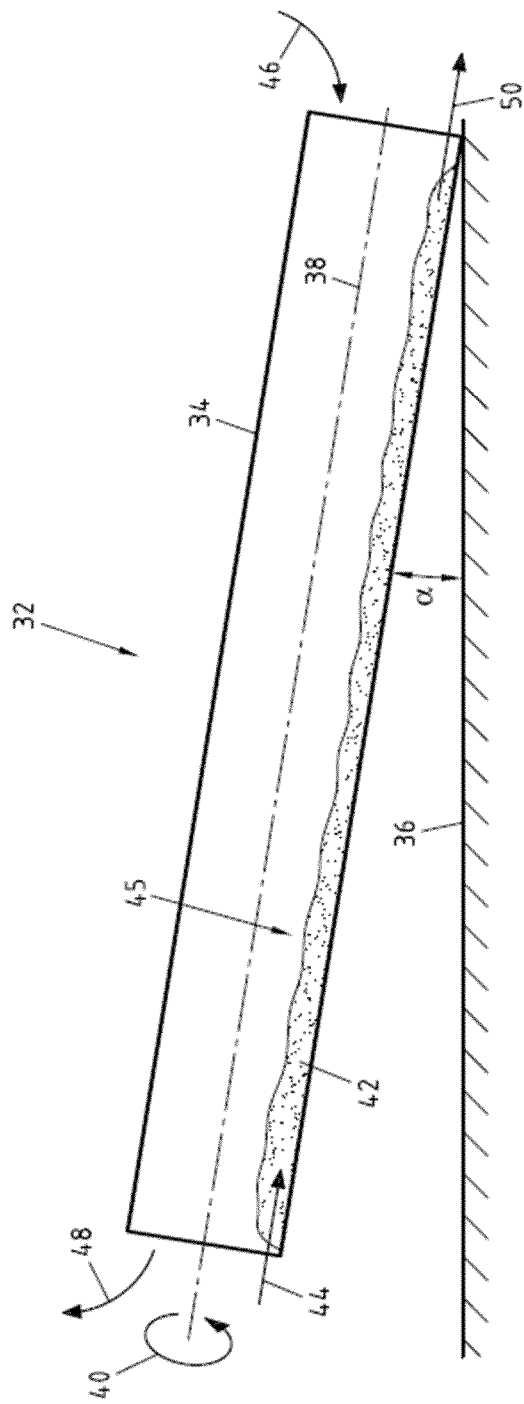


Fig.2

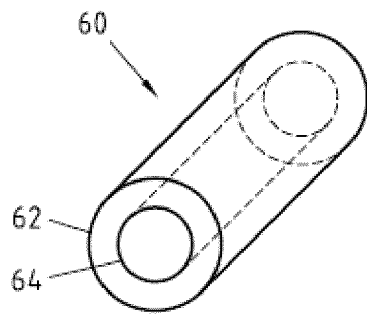


Fig.3a

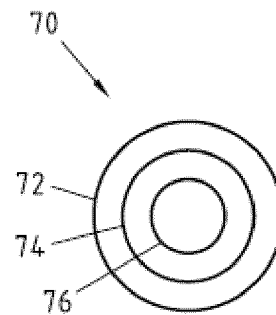


Fig.3b

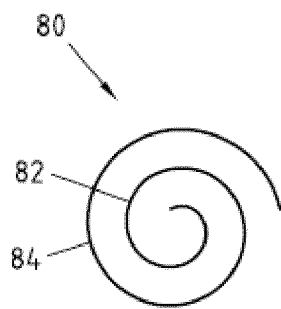


Fig.3c

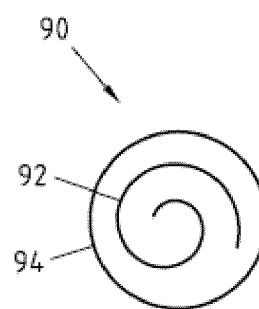


Fig.3d

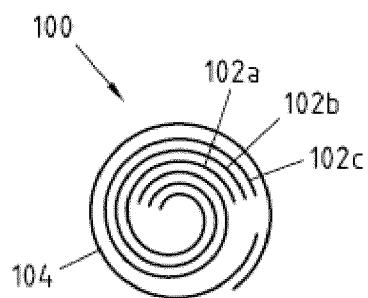


Fig.3e

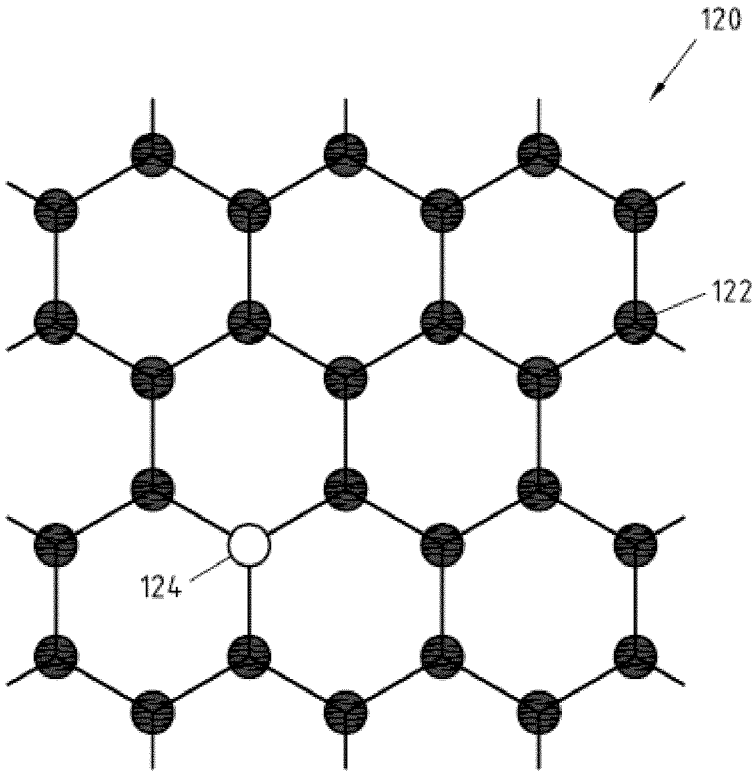


Fig.4

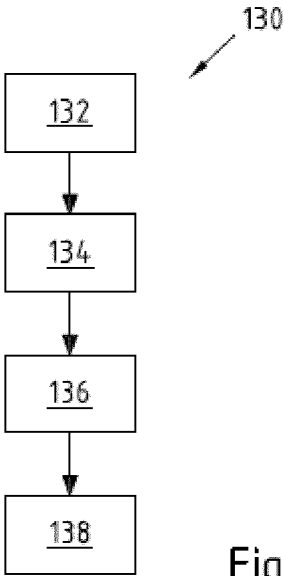


Fig.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/061722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B31/02 B82Y40/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YANG ET AL: "Double Coaxial Structure and Dual Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes Composed of Stacked Nitrogen-Doped and Undoped Multiwalls", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 17, no. 11, 1 May 2005 (2005-05-01), pages 2940-2945, XP055133205, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm047830m	11-16
A	Paragraph 2.1. bis 2.2 und 3.1 bis 3.5 ----- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2014

Date of mailing of the international search report

29/08/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bomm, Jana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/061722

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	QUAN-HONG YANG ET AL: "Dual Raman Features of Double Coaxial Carbon Nanotubes with N-Doped and B-Doped Multiwalls", NANO LETTERS, vol. 5, no. 12, 1 December 2005 (2005-12-01), pages 2465-2469, XP055133142, ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl051779j	11
A	page 2465	1-10, 12-16
Y	----- US 2003/129122 A1 (CHEN PING [SG] ET AL) 10 July 2003 (2003-07-10)	1-9
A	claims 1-3, 9; example 1	10-16
Y	----- US 2010/255402 A1 (HEO JEONG-NA [KR] ET AL) 7 October 2010 (2010-10-07)	1-9
A	paragraph [0029] - paragraph [0031]; claim 1; example 1	10-16
A	----- SEUNG YONG SON ET AL: "High-Quality Multiwalled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Carbaceous Materials in Gas-Solid Fluidized Beds", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 47, no. 7, 1 April 2008 (2008-04-01), pages 2166-2175, XP055133574, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie0711630 the whole document	1-16
A	----- US 2012/251433 A1 (GAILLARD PATRICE [FR] ET AL) 4 October 2012 (2012-10-04)	1-16
A	claim 1	
A	----- EP 2 467 328 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27 June 2012 (2012-06-27)	1-16
	claims 1, 3	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/061722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003129122 A1	10-07-2003	SG 126710 A1 US 2003129122 A1	29-11-2006 10-07-2003
US 2010255402 A1	07-10-2010	CN 101024495 A JP 4624368 B2 JP 2007223891 A US 2010255402 A1	29-08-2007 02-02-2011 06-09-2007 07-10-2010
US 2012251433 A1	04-10-2012	CN 103502146 A EP 2688838 A1 FR 2972942 A1 JP 2014513661 A KR 20140034159 A US 2012251433 A1 WO 2012131225 A1	08-01-2014 29-01-2014 28-09-2012 05-06-2014 19-03-2014 04-10-2012 04-10-2012
EP 2467328 A1	27-06-2012	CN 102471067 A DE 102009038464 A1 EP 2467328 A1 JP 2013502361 A KR 20120053501 A TW 201121885 A US 2012149824 A1 WO 2011020568 A1	23-05-2012 24-02-2011 27-06-2012 24-01-2013 25-05-2012 01-07-2011 14-06-2012 24-02-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B31/02 B82Y40/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B B82Y

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YANG ET AL: "Double Coaxial Structure and Dual Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes Composed of Stacked Nitrogen-Doped and Undoped Multiwalls", CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 17, Nr. 11, 1. Mai 2005 (2005-05-01), Seiten 2940-2945, XP055133205, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm047830m	11-16
A	Paragraph 2.1. bis 2.2 und 3.1 bis 3.5 ----- -/-	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bomm, Jana

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	QUAN-HONG YANG ET AL: "Dual Raman Features of Double Coaxial Carbon Nanotubes with N-Doped and B-Doped Multiwalls", NANO LETTERS, Bd. 5, Nr. 12, 1. Dezember 2005 (2005-12-01), Seiten 2465-2469, XP055133142, ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl051779j	11
A	Seite 2465	1-10, 12-16
Y	----- US 2003/129122 A1 (CHEN PING [SG] ET AL) 10. Juli 2003 (2003-07-10)	1-9
A	Ansprüche 1-3, 9; Beispiel 1	10-16
Y	----- US 2010/255402 A1 (HEO JEONG-NA [KR] ET AL) 7. Oktober 2010 (2010-10-07)	1-9
A	Absatz [0029] - Absatz [0031]; Anspruch 1; Beispiel 1	10-16
A	----- SEUNG YONG SON ET AL: "High-Quality Multiwalled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Carbaceous Materials in Gas-Solid Fluidized Beds", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Bd. 47, Nr. 7, 1. April 2008 (2008-04-01), Seiten 2166-2175, XP055133574, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie0711630 das ganze Dokument	1-16
A	----- US 2012/251433 A1 (GAILLARD PATRICE [FR] ET AL) 4. Oktober 2012 (2012-10-04) Anspruch 1	1-16
A	----- EP 2 467 328 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27. Juni 2012 (2012-06-27) Ansprüche 1, 3	1-16

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2014/061722

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)