



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 15 489 T2 2007.06.28**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 390 294 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C01B 31/02 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 15 489.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/02239**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 727 725.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/092506**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.05.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.02.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.06.2007**

(30) Unionspriorität:
0111875 15.05.2001 GB

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

(73) Patentinhaber:
**Cambridge University Technical Services Ltd.,
Cambridge, GB**

(72) Erfinder:
**SHAFFER, c/o University of Cambridge, Milo,
London, W2 4BG, GB; Kinloch Ian, Histon
Cambridge, CB4 9XU, GB; Windle Alan H.,
Cambridge, CB3 0DP, GB**

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: **SYNTHESE VON NANOSKALIGEN KOHLENSTOFFMATERIALIEN**

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 Erfindung bezieht sich auf die Synthese von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich, insbesondere Fulleren-Nanostrukturen, wie ein- oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen.

[0002] Solche Materialien sind früher unter Verwendung verschiedener Verfahren, einschließlich der Laser- oder Lichtbogenentladungsablation eines Kohlenstoff/Katalysator-Gemischtargets hergestellt worden.

[0003] Für die Synthese im größeren Maßstab basierten die vielversprechendsten Verfahren auf chemischer Gasphasenabscheidung (CVD). Bei diesen Verfahren wird ein Kohlenstoff-enhaltendes Gas bei hoher Temperatur unter dem Einfluß eines fein verteilten Übergangsmetallkatalysators zersetzt.

[0004] Der Katalysator kann in Form einer fragmentierten Oberflächenschicht auf einem porösen oder nicht-porösen makroskopischen Substrat vorliegen (Ren et al., Bower et al., V I Merkulov, D H Lowndes, Y Y Wei et al., Andrews et al. und Cui et al.). Wie in Kanzow et al. beschrieben, kann der Katalysator ein Laser-ablatiertes Nickeltarget sein, das einem Strom aus Reaktantengas ausgesetzt wurde.

[0005] Alternativ kann der Katalysator in fein verteilter Form vorliegen. In WO 00/17102 wird der Katalysator durch Metallteilchen im Nanometerbereich gebildet, die auf größeren (10 bis 20 nm) Aluminiumoxidteilchen getragen werden. Die Teilchen werden in der Mitte eines Ofens plaziert, und das Kohlenstoff-enhaltende Gas wird über sie geleitet.

[0006] In WO 00/73205 werden Katalysatorteilchen, die zwei unterschiedliche Metalle umfassen, getragen auf Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumdioxid oder Zeolith, verwendet, die wiederum in einem Rohr innerhalb eines Ofens plaziert werden. Es deutet ebenso daraufhin, daß die katalytischen Metallteilchen kontinuierlich in den Ofen eingespeist werden können.

[0007] In WO 00/26138 werden Katalysatornanoteilchen kontinuierlich in einem Ofen in Gegenwart eines Reaktantengases durch Zersetzen eines gasförmigen Katalysatorpräkursors (gewöhnlich $\text{Fe}(\text{CO})_5$) in Gegenwart eines „Keimbildners“ erzeugt. Dies kann ein Laser sein, der einen Teil oder die gesamte Energie bereitstellt, die für die Photolyse des Katalysatorpräkursors notwendig ist, oder es kann eine Präkursorkomponente sein, die die Clusterbildung von Katalysatoratomen durch schnelleres Zersetzen oder stärkeres Binden an sich selbst nach der Trennung anregt. Typischerweise ist dies $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

[0008] Aus unserer Sicht ist es zweifelhaft, ob der dort beschriebene Mechanismus der Fe-Katalysator-Clusterkeimbildung durch Ni-Atome für die beschriebene verbesserte Nanoröhrchenherstellung verantwortlich ist. Das Ni kann als ein Cokatalysator agieren, wenn die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen unter Verwendung von Ni als ein Katalysator allgemein bekannt ist. Tendenziell sind Ni und Fe im wesentlichen eher mischkondensierend, als ein gut definiertes Substrat zu sein, auf dem sich Fe-Atome in Clustern abscheiden. Die Bildung eines Mischkristalls der Metalle wäre zu erwarten.

[0009] Ein fortbestehendes Problem in dieser Technik ist die Kontrolle über das Ausmaß der Herstellung von mehrwandigen Nanoröhrchen in bezug auf einwandige Nanoröhrchen und die Kontrolle des Durchmessers der Röhrchen. Bei der CVD-Synthese erfordern feine Strukturen, wie einwandige Nanoröhrchen, sehr feine Katalysatorteilchen mit Durchmessern ähnlich denen des synthetisierten Materials (typischerweise etwa 1 nm). Das Aufrechterhalten der erforderlichen Katalysatorteilchengröße erfordert im allgemeinen die Verwendung eines Substrats, das als Trägermaterial fungieren soll, um den Katalysator selbst zu stabilisieren. Jedoch ist die Herstellung von sehr feinen Trägerkatalysatorteilchen vor der Verwendung in der Nanoröhrchensynthese im allgemeinen komplex und teuer, was beispielsweise aggressive Reagenzien und superkritisches Trocknen involviert. Wesentliche Probleme entstehen daraus, daß vorzeitiges Koaleszieren der Nanoteilchen verhindert wird und die Synthese dieser Teilchen für die großtechnische Herstellung nicht geeignet ist.

[0010] Die Herstellung von Katalysatorteilchen in situ in der Reaktionszone, wie in WO 00/26138, wo die Katalysatorteilchen im wesentlichen trägerlos sind oder wo die Keimbildung von Katalysatorclustern durch die Gegenwart der Ni-Spezies verbessert wird, leidet unter fehlender Teilchengrößenkontrolle. Da die Teilchen wachsen, kann die Zeit, zu der sie das Nanoröhrchenwachstum initiieren, kritisch sein.

[0011] Da die Keimbildungsstellen in situ aus einzelnen Ni-Atomen gebildet werden und nur wenige Atome (2 bis 5 Atome) insgesamt umfassen, bietet das Verfahren wenig Kontrolle über die Größe des keimbildenden „Teilchens“ oder der Größe der endgültigen Katalysatorcluster. Es gibt keine kontrollierte Matrizenbildung des Katalysators durch die Struktur des Substrats.

[0012] Folglich stellt die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich bereit, umfassend das Bereitstellen von in einem Trägergas dispergierten fein verteilten Substratteilchen, auf denen ein Katalysator Kerne bilden soll, Bereitstellen eines Katalysatorpräkursormaterials in dem Trägergas,

Zersetzen des Katalysatorpräkursormaterials, damit sich in Gegenwart der Substratteilchen ein katalytisches Metall bildet, so daß das Katalysatormetall auf den Substratteilchen unter Bildung dispergierter Trägerkatalysatorteilchen in dem Trägergas zersetzt wird, Bilden eines Gemisches der dispergierten Trägerkatalysatorteilchen und einem Gas, das ein Kohlenstoff-enthaltendes Gas bei einer Temperatur umfaßt, bei der das Kohlenstoff-enthaltende Gas in Gegenwart der Trägerkatalysatorteilchen unter Bildung von Kohlenstoff reagieren wird, Bilden von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich durch die Kohlenstoffbildungsreaktion und Gewinnen der Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich.

[0013] Das Trägergas ist bevorzugt das Gas, umfassend das Kohlenstoff-enthaltende Gas. Ein Strom aus Reaktantengas kann den Katalysatorpräkursor und die Substratteilchen, injiziert darin in oder stromaufwärts der Reaktionszone, aufweisen, und der Trägerkatalysator kann in situ in dem Reaktantengas gebildet werden, das daher als das entsprechende Trägergas fungiert. Alternativ wird das Trägergas, enthaltend die dispergierten Trägerkatalysatorteilchen, mit einem Gas, umfassend das Kohlenstoff-enthaltende Gas, direkt nach der Bildung der Trägerkatalysatorteilchen gemischt. Bei diesem Verfahren werden die Trägerkatalysatorteilchen durch Zersetzen des Katalysatorpräkursormaterials in Gegenwart der Substratteilchen in einem Trägergas gebildet (geeigneterweise in inertem Gas unter den Bedingungen), und die so gebildeten Trägerkatalysatorteilchen, die innerhalb des Trägergases getragen werden, werden dann in ein Reaktantengas gemischt. Die Zonen, in denen die Trägerkatalysatorteilchen gebildet werden und in denen die Nanoröhrchenbildungsreaktion stattfindet, sind dann separat.

[0014] Geeignete Kohlenstoff-enthaltende Verbindungen zur Verwendung als der gasförmige Reaktant umfassen Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe, einschließlich aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Cumen, Ethylbenzol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen oder Gemische davon, nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Methan, Ethan, Propan, Ethylen, Propylen, Acetylen oder Gemische davon, und Sauerstoff-enthaltende Kohlenwasserstoffe, z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methanol, Ethanol oder Gemische davon. In bevorzugten Ausführungsformen ist die Kohlenstoff-enthaltende Verbindung Kohlenmonoxid (CO) oder Methan oder Ethylen oder Acetylen. Es ist natürlich nur erforderlich, daß der Reaktant unter den Reaktionsbedingungen gasförmig ist.

[0015] Das Reaktantengas kann mit anderem Gas oder Gasen, die als ein Verdünnungsmittel fungieren, wie inerten Gasen, beispielsweise Argon, gemischt werden. Es kann ebenso mit Nicht-Kohlenstoff-enthaltenden Gasen gemischt werden, die bei der Nano-

röhrchenbildungsreaktion keine direkte Rolle spielen, die aber eine beitragende Rolle spielen, beispielsweise durch Umsetzen mit amorphem Kohlenstoff, wenn er gebildet wird (als ein Nebenprodukt), und so werden die Reaktionsstellen auf dem Katalysator sauber und für die Nanoröhrchenbildung zugänglich gehalten.

[0016] Gase, die mit dem Kohlenstoff-enthaltenden Gas gemischt werden können, umfassen Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak oder Helium.

[0017] Der gasförmige Abfluß aus der Reaktionszone kann mit oder ohne Reinigung rückgeführt werden.

[0018] Der Katalysator ist geeigneterweise ein Übergangsmetall. Insbesondere die Übergangsmetalle der Gruppe VIB, Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W), oder der Gruppe VIIB, z. B. Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt), oder Gemische davon. Metalle aus der Lanthanoid- und Actinoid-Reihe können ebenso verwendet werden. Bevorzugt sind Fe, Ni, Co, Mo und Gemische davon, wie ein 50/50-Gemisch (bezogen auf das Gewicht) aus Ni und Co, oder ein Gemisch aus Fe und Ni, oder ein Gemisch aus Fe und Mo. Jedes dieser Übergangsmetalle, einzeln oder in Kombination mit irgendeinem der anderen aufgelisteten Übergangsmetalle, kann in Clustern verwendet werden, um als ein Katalysator für das Kohlenstoffnanoröhrchenwachstum zu fungieren. Besonders bevorzugte Katalysatoren sind Gemische aus zwei oder mehreren der aufgelisteten Metalle.

[0019] Die Übergangsmetallcluster können eine Größe von etwa 0,5 nm bis über 30 nm haben. Cluster im Bereich von 0,5 bis 3 nm werden einwandige Nanoröhrchen herstellen, während größere Cluster gewöhnlich mehrwandige Nanoröhrchen mit äußeren Durchmessern von mehr als etwa 3 nm herstellen. Im allgemeinen wird unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens die katalytische Herstellung von Nanoröhrchen überwiegend einwandige Nanoröhrchen sein.

[0020] Der Präkursor ist bevorzugt eine wärme- oder licht- oder plasmazersetzbare Verbindung von einem oder mehreren der oben aufgelisteten Metalle, wie eine Carbonyl- oder Cyclopentadienylorganometallverbindung.

[0021] Bevorzugt ist unter den Reaktionsbedingungen der Katalysatorpräkursor vor der Zersetzung gasförmig. Feste oder flüssige (bei Raumtemperatur) Katalysatorpräkursoren können vorerhitzt werden, um die Verflüchtigung vor der Einführung in das vorliegende Substratmaterial zu erzeugen. Alternativ kann der feste oder flüssige Katalysatorpräkursor di-

rekt in die Reaktionszone zusammen mit oder getrennt von dem Substratmaterial und ohne Vorerhitzungen eingespeist werden.

[0022] Feste oder flüssige Katalysatorpräkursoren und feste oder flüssige Substratmaterialien können in Gasströmen für den Transport zu der Reaktionszone durch bekannte Verfahren mitgeführt werden. Diese umfassen die Verwendung einer Lösung dieser miteinander oder in einem Lösungsmittel (das die Kohlenstoffquelle für die Nanoteilchenherstellung sein kann, z. B. ein Kohlenwasserstoff) oder Sublimation.

[0023] Geeigneterweise findet die Bildung der Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich bei einer Temperatur von 650 °C bis 1250 °C, z. B. 850 °C bis 1100 °C, statt.

[0024] Die Substrateilchen werden von einer Zufuhr von Substratmaterial transportiert und werden mit dem Katalysatorpräkursormaterial gemischt, entweder bevor oder nachdem das Katalysatorpräkursormaterial die Zone erreicht hat, in der die Zersetzung stattfindet.

[0025] Das Substrat kann beispielsweise Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder ein POSS (polyedrische oligomere Silsesquioxane oder polyedrische oligomere Silikate) sein. Einige dieser Materialien sind bei Raumtemperatur flüssig. Im allgemeinen wird ein einzelnes POSS-Molekül ein Teilchen des Substrats für das Nanoröhrchenwachstum bilden. In dem einfachsten Fall sind die Substrateilchen einfach fein zermahlene Pulver, wie Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid. Feineres Material kann durch einen Bereich an Verfahren erzeugt werden, die dem Fachmann bekannt sind, wie kolloidales Verarbeiten, Sprühtrocknung, hydrothermales Verarbeiten und so weiter. Besonderer Vorteil für die Herstellung von Nanoröhrchen kann unter Verwendung von strukturierten Substrateilchen, insbesondere mesoporösen Siliciumdioxid, anodisierten Aluminiumoxidmembranen oder Zeolithen, abgeleitet werden. Diese Materialien haben Kanäle von ähnlichen Dimensionen wie Nanoröhrchen und können außerdem sowohl die Abscheidung des Katalysators als auch die Synthese von Nanoröhrchen führen. Ein besonders bevorzugter Ansatz ist die Verwendung von sogenannten POSS-(polyedrische oligomere Silsesquioxan)-Verbindungen als die Katalysatorsubstrateilchen. In diesem Fall ist die Unterscheidung zwischen Katalysator und Substrat ziemlich verwaschen, da POSS-Verbindungen selbst molekulare Siliciumdioxid-basierende Materialien sind. Ein POSS-Molekül kann als eine Stelle für die Katalysatorbildung in situ, oder, wie nachstehend im Zusammenhang mit einem zweiten Aspekt der Erfindung beschrieben, in einem Vorreaktionsschritt fungieren. Eine attraktive Option ist, POSS selbst mit metallischen Funktionalitäten zu funktionalisieren – was ein Katalysatorsubstrat in ei-

nem einzelnen Molekül erzeugt (es ist gezeigt worden, daß starke Substrat-Katalysator-Interaktionen für die Herstellung von einwandigen Nanoröhrchen von Vorteil sind).

[0026] Die Vorteile der Verwendung eines POSS sind zahlreich. Sie haben eine sehr große Oberfläche. Ihre Durchmesser betragen rund 1 nm (dieselbe Größe wie einwandige Nanoröhrchen), aber sind abstimmbare, da verschiedene POSS-Moleküle unterschiedliche Größen haben. Sie können monodispers sein (haben spezifische Molekulargewichte) und haben daher das Potential, gut definierte Produkte zu erzeugen. Da sie molekularen Charakter aufweisen, können sie flüssig sein, oder können in einem geeigneten flüssigen Träger für die Injektion in den Ofen gelöst werden (und können möglicherweise sogar direkt eingedampft werden). Sie haben selbst ausgezeichnete Wärmestabilität. Sie haben das Potential, gut definierte Derivate, die potentiell katalytischen Metallteilchen (beispielsweise Eisen) hinzugefügt werden, zu bilden.

[0027] Die fein verteilten Substrateilchen weisen bevorzugt eine Größe von nicht kleiner als 1 nm, z. B. nicht weniger als 5 nm auf. Sie können nicht weniger als 10 Atome, z. B. nicht weniger als 15 bis 20 Atome, vielleicht nicht weniger als 50 Atome oder 75 Atome enthalten. Das Substrat wird in die Zone eingespeist, in der das Katalysatorpräkursormaterial zersetzt wird und bevorzugt im wesentlichen in dem Schritt der Trägerkatalysatorteilchen unverändert bleibt, außer für die Abscheidung des Katalysatormaterials darauf. Jedoch ist eine gewisse chemische Modifikation der Substrateilchen während der Bildung der Trägerkatalysatorteilchen zulässig, z. B. die Entfernung chemischer Oberflächengruppen oder das Solvatisieren chemischer Seitenketten. Bevorzugt bleibt die Größe der Substrateilchen im wesentlichen unverändert.

[0028] Die Gegenwart der Substrateilchen während der Zersetzung des Katalysatorpräkursormaterials dient dazu, die Keimbildungsenergie der Katalysatoratome zu verringern und die Größe und Form des so gebildeten Katalysatorclusters zu verringern.

[0029] Um die Zersetzung des Katalysatorpräkursormaterials zu stimulieren, kann eine zusätzliche Energiequelle (zusätzlich zu der Temperatur der Zersetzungszone) lokal angewendet werden. Eine solche Quelle ist bevorzugt ein Laserstrahl, der auf das Katalysatorpräkursormaterial in Gegenwart der dispergierten Substrateilchen gerichtet sein kann, aber kann eine Plasmaentladung oder eine Lichtbogenentladung sein, die in Gegenwart des Katalysatorpräkursormaterials und der dispergierten Substrateilchen gebildet wird. Ein gepulster oder kontinuierlicher Laser kann verwendet werden, z. B. ein KrF-Eximer-Laser oder ein Nd:YAG-Laser.

[0030] Bevorzugte Gasdrücke betragen 0,1 bis 50 bar A, bevorzugt 0,5 bis 5 bar A, stärker bevorzugt 1 bis 2 bar A. Das Verhältnis von Katalysatormetall zu Kohlenstoff, der in die Reaktionszone eingespeist wird, beträgt bevorzugt weniger als 1 : 100, z. B. 1 : 100 bis 1 : 500.

[0031] In einem zweiten, unabhängigen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich bereit, umfassend das Bereitstellen von in einem Reaktantengas dispergierten fein verteilten Trägerkatalysatorpartikeln, umfassend Katalysatortome, die von Substratpartikeln getragen werden, wobei das Reaktantengas ein Kohlenstoff-enthaltendes Gas bei einer Temperatur umfaßt, bei der das Kohlenstoff-enthaltende Gas in Gegenwart der Trägerkatalysatorpartikeln unter Bildung von Kohlenstoff reagieren wird und die Substratpartikeln POSS sind, Bilden von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich durch die Kohlenstoffbildungsreaktion und Gewinnen der Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich.

[0032] Während die Trägerkatalysatorpartikeln in situ gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung hergestellt werden können, können sie ebenso durch nicht verwandte Verfahren vorher hergestellt werden. Beispielsweise kann das verwendete POSS eine Organometallsiliciumdioxidverbindung sein, bei der das Katalysatormetall Teil des POSS-Moleküls ist, eher als darauf abgeschieden zu werden.

[0033] Alle Vorteile der Verwendung des zuvor genannten POSS treffen in diesem Aspekt der Erfindung ebenso zu.

[0034] Die hierin beschriebenen Verfahren gemäß jedem Aspekt der Erfindung können für die Herstellung entweder von ein- oder mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen optimiert werden.

[0035] Mehrere Verfahrensparameter können im Hinblick auf das Erhöhen der Ausbeute von einwandigen Nanoröhrchen eingestellt werden. Die bisherige übliche Praxis war, Katalysatorpräkursoren in das Reaktantengas nicht später als an einem Stromaufwärtsende eines Reaktionsofens zu injizieren, so daß es einen allmählichen Anstieg der Temperatur von sowohl dem Reaktantengas als auch dem Katalysator gibt. Um die Größe der Katalysatorcluster zu minimieren und um so die Produktion von Materialien mit kleinem Durchmesser zu begünstigen, ist es bevorzugt, den Katalysatorpräkursor so schnell wie möglich in eine heiße Region des Ofens zu injizieren, wo das Reaktantengas bereits die Reaktionstemperatur erreicht hat.

[0036] Eine bevorzugte Option ist, den Präkursor aus einem Einlaß in der Seitenwand des Haupt-

stroms einzuführen, derart, daß die Präkursordüse ideal angepaßt wird, um den Injektionsfluß parallel zu dem Hauptbeschickungsmaterialstrom, entweder stromabwärts oder stromaufwärts, zu drehen. Die letztere Option kann in bezug auf turbulentes Mischen vorteilhaft sein, wie nachstehend weiter erläutert. Der injizierte Präkursor kann etwas Reaktantengas oder anderes Gas als Träger enthalten.

[0037] Es ist bevorzugt, daß die Präkursormischung verdünnt ist. Ein inerte Träger kann verwendet werden, um die Präkursormoleküle oder Tröpfchen voneinander zu trennen. Je größer die Trennung, desto langsamer die Kondensation der größeren Metallcluster. Präkursordampf wird bevorzugt verflüssigt, wenn die Konzentration verringert wird. Wenn Tröpfchen der Präkursorflüssigkeit eingeführt werden, sollten sie so klein wie möglich sein (d. h. ein Aerosol), und die Flüssigkeit kann mit einem geeigneten Verdünnungsmittel verdünnt werden, welches selbst eine Kohlenwasserstoffquelle sein kann.

[0038] Der Präkursorstrom sollte mit dem Kohlenstoffbeschickungsmaterial so schnell wie möglich gemischt und verdünnt werden. Hochgeschwindigkeitsmischen kann unter Verwendung turbulenter Ströme und insbesondere der Verwendung einer Expansionsdüse für entweder das Beschickungsmaterial oder den Präkursor erreicht werden. Bevorzugt wird der Präkursor expandiert, da die resultierende Temperaturverringern die Metallclusterbildung unterdrückt, bis das Mischen und die Verdünnung weiter fortgeschritten sind.

[0039] Die Verwendung eines Präkursors mit hoher Wärmestabilität minimiert die frühzeitige Zersetzung und Clusterbildung.

[0040] Übermäßig stabile Katalysatorpräkursoren können ein Nachteil sein, da die Position der Metallkatalysatorbildung entlang der Länge des Ofens variieren wird (da es nach der Injektion eine signifikante Zeit beansprucht). Die Situation kann unter Verwendung einer sekundären Energiequelle wie eines Lasers behoben werden, wie oben beschrieben.

[0041] In einem dritten Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich, umfassend das Bilden eines Gemisches in einem Trägergas aus einem fein verteilten Feststoff, einem wärmezersetzbaren Metallkomplex und einem Kohlenstoff-enthaltenden Gas, Erhitzen des Gemisches und Sammeln der gebildeten Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich.

[0042] In einem vierten Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich, umfassend das Bilden eines Gemisches in einem

Trägergas aus einem POSS, einer Metallcarbonyl- oder -cyclopentadienverbindung und einem Kohlenstoff-enthaltenden Gas, Erhitzen des Gemisches und Sammeln der gebildeten Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich.

[0043] Die Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele dargestellt, wie in den beiliegenden Zeichnungen dargestellt, worin:

[0044] [Fig. 1](#) die Vorrichtung zeigt, die in Beispiel 2 verwendet wird;

[0045] [Fig. 2](#) die Produkte zeigt, die in Beispiel 2 erhalten werden,

- a) Hellfeldabbildung
- b) Dunkelfeldabbildung mit der Position der jeweiligen Öffnung auf dem angegebenen 002-Beugungsring;

[0046] [Fig. 3](#) die Produkte zeigt, die in Beispiel 3 erhalten werden;

[0047] [Fig. 4](#) die Vorrichtung zeigt, die in Beispiel 4 verwendet wird;

[0048] [Fig. 5](#) die Produkte zeigt, die in Beispiel 4 erhalten werden; und

[0049] [Fig. 6](#) die Produkte zeigt, die in Beispiel 5 erhalten werden.

[0050] Die Beispiele wurden noch über dem Umgebungsdruck durchgeführt. Der Druck wurde durch die Verwendung eines Siliconöldruckmischers gehalten.

Beispiel 1

[0051] Ein Vertikalofen, enthaltend ein Siliciumdioxidröhrchen (Innendurchmesser 65 mm, Länge 90 cm), kann für die Synthese von Nanoröhrchen verwendet werden. Das Röhrchen wurde an beiden Enden durch Metallverbindungsstücke (wassergekühlt, wo es notwendig war) mit geeigneten Zugangsöffnungen für Gas und feste Substrate und Produkte verschlossen. Zwei Ströme aus trockenem, filtriertem Wasserstoff wurden durch den Ofen von der Oberseite stromabwärts geleitet, einer wurde durch eine Lösung aus Toluol, gesättigt mit Ferrocen, hindurchgeperlt. Die Fließgeschwindigkeiten in den zwei Strömen betragen rund 300 cm³/min (hindurchgeperlt) und 700 cm³/min (rein). Fein zermahlene Siliciumdioxid oder POSS-Pulver wurde in einem gasdichten Trichter an der Oberseite des Ofens gehalten und in das Ofenröhrchen bei einer konstanten Geschwindigkeit mittels einer Schneckeneinspeisung eingespeist (bei rund 0,5 g/h). Der Ofen wurde auf 705 °C erhitzt. Das Pulver fiel durch den Ofen, wo es zunächst Katalysatorteilchen sammelte, die dann die Bildung von Nanoröhrchen ermöglichten. Das Pro-

dukt wurde am Boden des Ofens gesammelt und das Abgas für die Entsorgung oder das Recycling gereinigt.

[0052] Verschiedene Modifikationen des dargestellten Verfahrens sind möglich. Das Siliciumdioxid kann, wie oben beschrieben, zugeführt werden, aber der Wasserstoffstrom, der das Toluol und Ferrocen trägt, kann durch einen Seitenarm des Hauptofenrohrs direkt in die Heizzone injiziert werden.

[0053] Alternativ können die Wasserstoffgasströme aus dem Boden des Ofens zugeführt werden, um einen Gegenstrom zuzuführen, der die Siliciumdioxidteilchen trägt und daher ihre Verweilzeit im Ofen erhöht.

[0054] Alternativ kann, wenn POSS-basierendes Material verwendet wird, der Trichter nicht eingesetzt werden. Stattdessen wird das POSS-Material (z. B. Dodecaphenyl-POSS) in dem Toluolträger zusammen mit Ferrocen gelöst.

Beispiel 2

[0055] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, wurde ein vertikales Quarzreaktionsrohr **10** (1,4 m lang, 0,065 m Innendurchmesser) mit Enden **12**, verschlossen mit Platten **14**, abgekühlt durch einen Ventilator (nicht gezeigt), in einem Muffelofen **16** mit einer Brennzzone **18** mit einer Länge von 0,9 m, die auf 800 °C erhitzt wurde, plaziert. Eine Spritze **20**, kontrolliert durch eine Spritzenpumpe **22**, wurde verwendet, um eine Lösung **24** aus 4 Gew.-% Ferrocen und 1,12 Gew.-% Dodecaphenyl-POSS in Toluol in das obere Ende **12** des Quarzrohrs **10** mittels einer Stahlnadel **26** einzuführen. Der Fall der Lösung **24** wurde durch eine horizontale Metallplatte **28** aufgehalten, die über der Brennzzone **18** aufgehängt war, so daß sie eine Temperatur von 425 °C aufwies. Die Platte **28** wurde verwendet, um die Sublimation der Lösung **24** zu unterstützen. Argon **30** wurde in das obere Ende **12** des Quarzrohrs **10** über ein Einlaßrohr **32** bei einer Fließgeschwindigkeit, kontrolliert durch einen Strömungsmesser (nicht gezeigt), von 0,2 l/min geleitet. Die Reaktionsprodukte (nicht gezeigt) strömten durch das untere Ende **12** des Quarzrohrs **10** über ein Rohr **34** in einen eisgekühlten Kolben **36**, dann durch einen Siliconöldruckmischer **38**. Die Reaktionsprodukte (nicht gezeigt) wurden aus dem Abgas **40** gesammelt. Die Reaktion lief für 20 Minuten. Es wurde festgestellt, daß das Produkt aus einem Gemisch aus Aggregaten und Nanofasern bestand, wobei letztere geschätzte 5 % des Produktes bilden. Die Nanofasern waren fest ohne Hohlraum und lagen bei einem Durchmesser zwischen ungefähr 60 und 200 nm ([Fig. 2](#)) vor. Die Dunkelfeldabbildung zeigte, daß die Nanofasern graphitisch waren und es an den Kanten bevorzugte Orientierung der Graphitebenen parallel zu der Längsachse der Nanofasern gab ([Fig. 2](#)). Es

gab ebenso kleine Kristalle, die in den Fasern eingebettet waren.

Beispiel 3

[0056] Die in Beispiel 2 beschriebene Vorrichtung wurde verwendet, wobei die Metallplatte **28** durch einen Keramiktiegel (nicht gezeigt) ersetzt wurde und eine Fließgeschwindigkeit von 2,5 l/min Argon verwendet wurde. Die Lösung **24** wurde bei einer Geschwindigkeit von 10 ml/Stunde injiziert. Die Lösung **24** wurde aus dem Tiegel (nicht gezeigt) sublimiert und in den Ofen **16** mitgeführt. Die Reaktion lief für 20 Minuten, und das Material wurde aus einem Quarzsubstrat (nicht gezeigt) am Ende der Brennzzone **18** gesammelt. Es wurde festgestellt, daß das Produkt aus ungefähr 50 % mehrwandigen Nanoröhrchen und 50 % Teilchen im Nanometerbereich (**Fig. 3**) bestand.

Beispiel 4

[0057] Wie in **Fig. 4** gezeigt, wurde ein horizontales Quarzreaktionsrohr **10** (1,4 m lang, 0,065 m Innendurchmesser) mit Enden **12**, verschlossen mit Platten **14**, abgekühlt durch einen Ventilator (nicht gezeigt), in einem Muffelofen **16** mit einer Brennzzone **18** mit einer Länge von 0,9 m plaziert, auf 760 °C erhitzt. Argon **30** wurde durch das Quarzrohr über ein Einlaßrohr **32** bei einer Geschwindigkeit von 0,2 l/min geführt, gemessen bei 25 °C. Eine Lösung **44** aus 1 Gew.-% Ferrocen und 8,3 Gew.-% Dodecaphe-nyl-POSS in Toluol wurde als ein Aerosol **45** aus einem Speicher **46** in das Einlassende **12** des Quarzrohrs **10** unter Verwendung von Argon **48** bei einer Geschwindigkeit von 4,5 l/min dispergiert. Der Speicher **46** wurde an einen Argon-gefüllten Beutel **50** angelagert. Die Lösung **44** wurde bei einer Geschwindigkeit von 5 g/Minute eingeführt. Das Aerosol **45** wurde 0,12 m von der Vorderseite des Ofens **16** plaziert. Die Reaktion lief für 2 Minuten, und die Produkte (nicht gezeigt) wurden durch einen Kolben **36** und einen Silikonöldruckmischer **38** geleitet, bevor sie aus dem Abgas **40** gesammelt wurden. Es wurde festgestellt, daß die Produkte feste Fasern zwischen ungefähr 15 und 180 nm im Durchmesser und Kugeln (**Fig. 5**) umfassen. Der Durchmesser der Kugeln lag zwischen 100 nm und Mikrometern.

Beispiel 5

[0058] Die in Beispiel 4 beschriebene Vorrichtung wurde verwendet, wobei das Aerosol **45** durch ein direktes Injektionssystem (nicht gezeigt) ersetzt wurde, das aus einer Spritze (nicht gezeigt) bestand, die durch eine Spritzenpumpe (nicht gezeigt) angetrieben wurde. Argon **30** wurde durch das Quarzrohr **10** bei einer Geschwindigkeit von 0,4 l/min geleitet, gemessen bei 25 °C. Eine Lösung (nicht gezeigt) aus 1 Gew.-% Ferrocen und 2 Gew.-% Dodecaphe-

nyl-POSS in Toluol wurde in den Ofen **16** injiziert. Eine große 30G-Nadel (nicht gezeigt) wurde verwendet, so daß die Lösung (nicht gezeigt) in den Ofen **16** als ein stabiler Strom (nicht gezeigt) eintrat. Die Reaktion lief für 4 Minuten, und die Produkte (nicht gezeigt) wurden aus dem hinteren Teil des Quarzrohrs **10** gesammelt. Es wurde festgestellt, daß mehrwandige Nanoröhrchen mit Durchmessern von ungefähr 20 nm (**Fig. 6**) gebildet wurden. Diese Nanoröhrchen wiesen eine Kohlenstoffbeschichtung auf ihren Außenseiten auf.

[0059] Es ist selbstverständlich, daß viele Modifikationen und Variationen der Erfindung, wie hierin beschrieben, in Bezug auf die bevorzugten Ausführungsformen davon innerhalb des breiten Umfangs der Erfindung gemacht werden können.

1. V I Merkulov, D H Lowndes, L R Baylor, Jnl App Phys, 89, Nr. 3, 1. Feb. 2000, 1933-1937
2. Z F Ren, Z P Huang, J W ZhXu, J H Wang, P Bush, M P Siegal und P N Provencio, Science 282 1105 (1998)
3. C Bower, O Zhou, W Zhu, D J Werder und S Jin, App Phys Lett 77 2767 2000.
4. V I Merkulov, D H Lowndes, Y Y Wei, G Eres und E Voelkl, App Phys Lett 76 3555 (2000)
5. R Andrews, D Jacques, A M Rao, F Derbyshire, D Qian, X Fan, E C Dickey und J Chen, Chem Phys Letts 303 467 (1999)
6. H Cui, O Zhou und B R Stoner, J App Phys 88 6072 (2000) H Kanzow, A Schmalz und A Ding, Chem Phys Lett 295 (1988) 525-530

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich, umfassend das Bereitstellen von in einem Trägergas dispergierten fein verteilten Substratteilchen, auf denen ein Katalysator Kerne bilden soll, Bereitstellen eines Katalysatorpräkursormaterials in dem Trägergas, Zersetzen des Katalysatorpräkursormaterials, damit sich in Gegenwart der Substratteilchen ein katalytisches Metall bildet, so daß das Katalysatormetall auf den Substratteilchen unter Bildung dispergierter Trägerkatalysatorteilchen in dem Trägergas zersetzt wird, Bilden eines Gemisches der dispergierten Trägerkatalysatorteilchen und einem Gas, das ein Kohlenstoff-enhaltendes Gas bei einer Temperatur umfaßt, bei der das Kohlenstoff-enhaltende Gas in Gegenwart der Trägerkatalysatorteilchen unter Bildung von Kohlenstoff reagieren wird, Bilden von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich durch die Kohlenstoffbildungsreaktion und Gewinnen der Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Trägergas das Gas ist, das das Kohlenstoff-enhaltende Gas umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Trägergas, das die dispergierten Trägerkatalysatorpartikel umfaßt, mit einem Gas gemischt wird, das das Kohlenstoff-enhaltende Gas umfaßt, unmittelbar gefolgt von der Bildung der Trägerkatalysatorpartikel.

4. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin das Kohlenstoff-enhaltende Gas Kohlenmonoxid, ein Sauerstoff-enhaltendes organisches Gas oder ein Kohlenwasserstoff ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin das Kohlenstoff-enhaltende Gas Kohlenmonoxid, Benzol, Toluol, Xylol, Cumen, Ethylbenzol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Methan, Ethan, Propan, Ethylen, Propylen, Acetylen, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methanol, Ethanol oder Gemische davon ist.

6. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin der Katalysatorpräkursor eine Übergangsmetallverbindung ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin der Katalysatorpräkursor eine Eisen-, Kobalt-, Molybdän- oder Nickelverbindung, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr von diesen, oder eine Verbindung, die eines oder mehrere der Metalle enthält, ist.

8. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin der Katalysatorpräkursor eine Metallcarbonyl- oder eine Metallcyclopentadienverbindung ist.

9. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin der Katalysatorpräkursor vor dessen Zersetzung gasförmig ist.

10. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin die Bildung der Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich bei einer Temperatur von 650 °C bis 1.250 °C stattfindet.

11. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin das Substrat Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder ein POSS ist.

12. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin das Substrat ein POSS ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, worin die Katalysatoratome an die POSS-Teilchen an definierten Stellen gebunden sind.

14. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin die fein verteilten Substratpartikel nicht kleiner als 1 nm sind.

15. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin ein Laserstrahl in das Katalysatorpräkursormaterial in Gegenwart der dispergierten Sub-

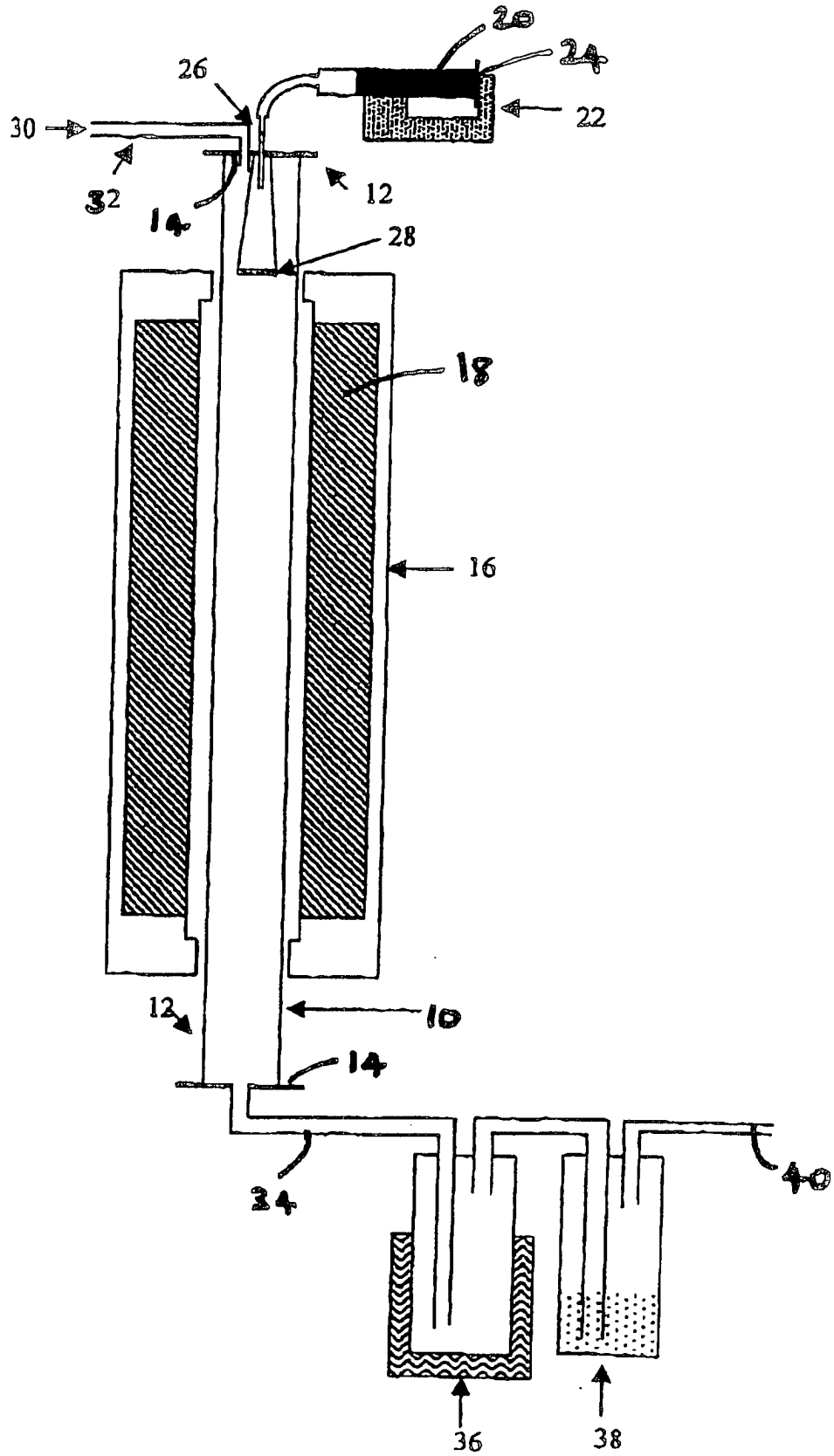
stratpartikel geleitet wird, um die Zersetzung des Katalysatorpräkursormaterials zu stimulieren.

16. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin eine Plasmaentladung oder eine Lichtbogenentladung in Gegenwart des Katalysatorpräkursormaterials und den dispergierten Substratpartikeln gebildet wird, um die Zersetzung des Katalysatorpräkursormaterials zu stimulieren.

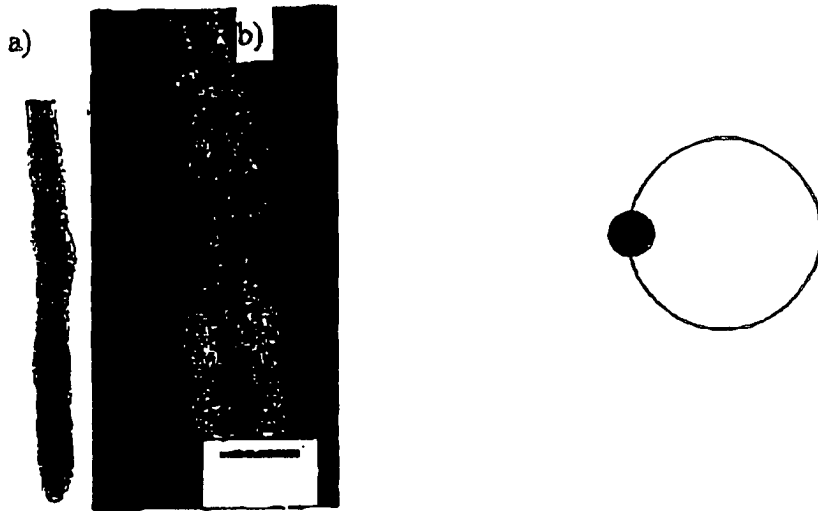
17. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, worin die Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich ein- oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen sind.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



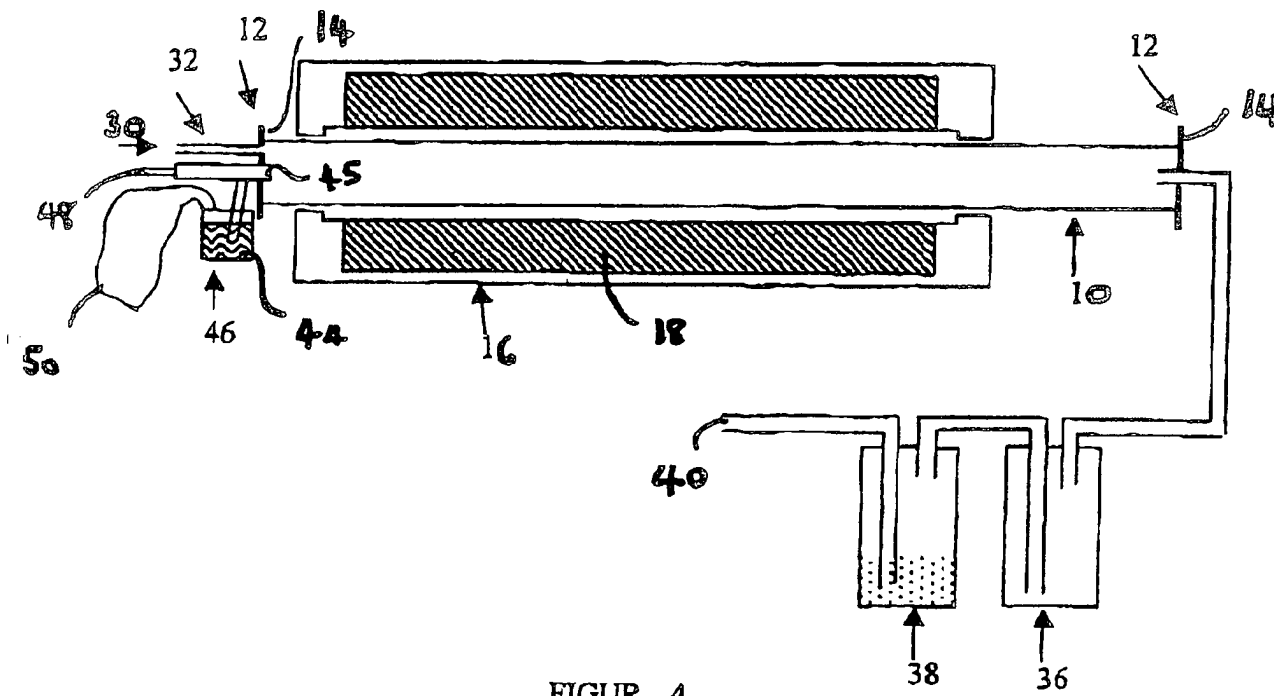
FIGUR 1



FIGUR 2



FIGUR 3



FIGUR 4



FIGUR 5



FIGUR 6