



(10) **DE 10 2013 214 229 A1** 2015.01.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 214 229.3**

(22) Anmeldetag: **19.07.2013**

(43) Offenlegungstag: **22.01.2015**

(51) Int Cl.: **B01J 37/03 (2006.01)**

B01J 23/84 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

(71) Anmelder:

Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Hocke, Heiko, Dr., 51375 Leverkusen, DE;
Grasser, Stefan, Dr., 51377 Leverkusen, DE;
Schlüter, Oliver, Dr., 51381 Leverkusen, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2008 004 135	B4
DE	199 09 177	A1
DE	10 2006 007 147	A1
DE	10 2007 046 160	A1
GB	1 206 131	A
EP	0 335 222	A1

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines effizienten Katalysators für die Produktion mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen, mehrwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen und Kohlenstoffnanoröhrchenpulver**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Synthese mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen sowie ein diese Kohlenstoffnanoröhrchen aufweisendes Kohlenstoffnanoröhrchenpulver mit verbesserten Eigenschaften.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Synthese mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen sowie ein diese Kohlenstoffnanoröhrchen aufweisendes Kohlenstoffnanoröhrchenpulver mit verbesserten Eigenschaften.

[0002] Unter Kohlenstoffnanoröhrchen werden im Stand der Technik hauptsächlich zylinderförmige Kohlenstoffröhren verstanden mit einem Durchmesser zwischen 1 und 100 nm und einer Länge, die ein Vielfaches des Durchmessers beträgt. Diese Röhren 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.

[0003] 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. Tate und Baker (GB 1469930 A1, 1977 und EP 0056004 A2, 1982) beschrieben erstmals die Abscheidung von sehr feinem faserförmigem Kohlenstoff aus der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Allerdings werden die auf Basis kurzkettiger Kohlenwasserstoffe hergestellten Kohlenstofffilamente nicht näher in Bezug auf ihren Durchmesser charakterisiert.

[0004] Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Durchmessern kleiner 100 nm ist erstmals in EP 205 556B1 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°C–900°C zersetzt werden.

[0005] 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 (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.

[0006] 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.

[0007] Besonders vorteilhafte Katalysatorsysteme basieren gemäß dem Stand der Technik auf Kombinationen, die Fe, Co oder Ni enthalten. Die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen und die Eigenschaften der gebildeten Röhren 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.

[0008] Übliche Strukturen von Kohlenstoffnanoröhrchen sind solche vom Zylinder-Typ (tubulare Struktur). Bei den zylindrischen Strukturen unterscheidet man zwischen den einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (SW-CNT; 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).

[0009] 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 geschlossenen Zylinder aufgerollt und ineinander geschachtelt sind. Abhängig vom Aufrollvektor sind chirale und achirale Anordnungen der Kohlenstoffatome entlang der Längsachse der Kohlenstofffaser möglich.

[0010] 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.

[0011] Weitere bekannte Strukturen von Kohlenstoffnanoröhren sind in einem Review (Milne et al Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, Volume X, pp. 1–22; ISBN 1-58883-001-2) beschrieben, und sind die ‚Herring-bone‘-Struktur bzw. die cup-stacked und die stacked Struktur, die bamboo-Struktur, die platelet-Struktur. Mittels Elektrosponning von Polyacrylnitril und anschließend Graphitisierung können ebenfalls Kohlenstoffnanofasern erzeugt werden (Jo et al Macromolecular Research, 2005, Volume 13, pp 521–528).

[0012] 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.

[0013] Mit der steigenden industriellen und technologischen Bedeutung der Kohlenstoffnanoröhrchen sind neben den Anforderungen an einen hoch-effizienten, ökonomischen und skalierbaren Herstellprozess der CNT auch die Beschaffenheit und die Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhrchen bzw. der aus diesen zusammengesetzten Kohlenstoffnanoröhrchenpulver, insbesondere an die Reinheit, die Verarbeitbarkeit und die Performance gestiegen. Um eine möglichst hohe ökonomische Effizienz zu erzielen sind neben den Kosten für das Rohmaterial, insbesondere den Katalysatorkosten, auch die Raum-Zeit-Ausbeute, d. h. welche Menge CNT in einem bestimmten Reaktorvolumen pro Zeit hergestellt werden können, von entscheidender Bedeutung.

[0014] 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, insbesondere Eisen, 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. Eine anschließende technisch und ökonomisch aufwendige thermische Behandlung bei hohen Temperaturen, in der Regel über 1800°C, dieser Fasern führt dann zu einem Produkt mit überwiegend graphitischen Kohlenstoff. Dabei wird häufig auch ein Teil des Katalysators entfernt, wodurch eine Aufreinigung erfolgt. Das Produkt ist nur sehr gering oder nicht verknäult, wodurch die Handhabung auf Grund der geringen Schüttdichte und des extremen Staubungsverhaltens sehr erschwert wird.

[0015] Ein weiterer Prozess zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen wird in der US 7,198,772 B2 (Hyperion Catalysis International) beschrieben, bei dem Ethylen bei Temperaturen von ca 680°C über einen eisenhaltigen Katalysator umgesetzt wird. Die für die CNT Synthese eingesetzten Katalysatoren werden sowohl durch Auffällung von Aktivmetall, meist Eisen und Molybdän, auf einen Träger wie Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder Magnesiumoxid als auch durch Kofällung von Aktivmetall und Träger erhalten. Die so hergestellten CNT werden in Form von Aggregaten mit Ausbeuten von 11,4–46 g CNT pro 1 g Katalysator isoliert. Dabei zeigen die kogefällten Katalysatoren in der Regel eine höhere Effizienz.

[0016] In der Anmeldung WO 2006/050903 (Bayer MaterialScience AG) wird ein Katalysatorsystem beschrieben, welches bereits sehr effizient zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren genutzt werden kann. Dabei werden Cobalt-, Mangan-, Magnesium- und Aluminiumsalze gleichzeitig unter basischen Bedingungen co-gefällt.

[0017] In der Anmeldung WO 2009/043445 A1 wird die Herstellung eines Katalysators mittels Sprühtrocknung beschrieben, bei dem die Ausgangssalze zum Teil auch dispergiert in einem Lösungsmittel vorliegen können.

Allerdings findet keine Co-Fällung, insbesondere nicht unter basischen Bedingungen, statt. Die Ausbeuten lagen bei ca. 25 bis 34 g Kohlenstoffnanoröhren pro eingesetztes Gramm Katalysator.

[0018] Im Ergebnis ist es mit dem zuvor beschriebenen Stand der Technik daher nur bedingt möglich, Kohlenstoffnanoröhren in hoher Reinheit und mit geringen Kosten herzustellen.

[0019] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, einen geträgerten Katalysator zur Verfügung zu stellen, der einerseits selbst kostengünstig hergestellt werden kann, andererseits aber die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren mit erhöhter Effizienz sowohl in Bezug auf den eingesetzten Katalysator als auch auf die Raum-Zeit-Ausbeute im Reaktor erlaubt.

[0020] Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes CNT-Herstellungsverfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem Kohlenstoffnanoröhren mit hoher Qualität und exzellenten Eigenschaften, z. B. mit sehr hoher Oberfläche, erhalten werden können. Aus ökonomischen Gründen ist zudem ein Katalysator wünschenswert, bei dem durch nur leichte Variation der CNT-Herstellbedingungen, z. B. der Temperatur, bei ansonsten fast gleichem Reaktoraufbau und Prozessführung unterschiedliche, auf den jeweils gewünschten Verwendungszweck optimierte CNT, vor allem mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche, hergestellt werden können.

[0021] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur Herstellung eines Katalysators mindestens bestehend aus einem oder mehreren Aktivmetallen und einem oder mehreren Trägermaterialien gelöst, welches folgende Schritte umfasst:

- a) Vorlage eines Substrats in Pulverform, welches als Trägermaterial für den Katalysator dient, und Dispergierung des Substratpulvers in einem Lösemittel durch mechanische Einwirkung und Einstellung der Dispersion auf einen pH-Wert von mindestens 8, bevorzugt mindestens 9, besonders bevorzugt mindestens 9,5 und höchstens 13
- b) Zugabe einer oder mehrerer Metallsalzlösungen, die Vorläuferverbindungen von katalytischen Aktivmetallen und Trägermetallen enthalten, gegebenenfalls unter Nachstellen des gewählten pH-Werts, so dass diese co-gefällt und gleichzeitig auf das vorher dispergierte Substratpulver aufgefällt werden,
- c) Abtrennung und Isolierung des gefällten Feststoffes,
- d) Optional Waschung des Feststoffes mit Lösungsmittel,
- e) Sprühtrocknung oder Trocknung und optional Mahlung und/oder Siebung (Klassierung)
- f) Optional Kalzinierung bei 200°C – bis 950°C, bevorzugt 400°C – bis 900°C, besonders bevorzugt 400°C – bis 850°C unter Reduktion oder Oxidation mit anschließender Reduktion
- g) Reduktion des gebildeten Katalysatormaterials.

[0022] Als bevorzugt geeignete Vorläuferverbindungen der katalytischen Aktivmetalle werden solche von einem oder mehreren Metallen ausgewählt aus der Gruppe: Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan oder Molybdän eingesetzt.

[0023] Besonders bevorzugt werden als Vorläuferverbindungen Verbindungen von Kobalt und Mangan, bevorzugt in Mischung eingesetzt.

[0024] Bevorzugt geeignete Vorläuferverbindungen für Trägermaterialien sind ausgewählt aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe der Verbindungen von Magnesium, Aluminium, Silizium, Titan, Barium oder Kalzium.

[0025] Besonders bevorzugt als Vorläuferverbindungen für Trägermaterialien sind Verbindungen des Magnesium und/oder Aluminiums.

[0026] Bevorzugt ist der mittlere Korndurchmesser des vorgelegten Substratpulvers aus Schritt a) kleiner 1 mm, besonders bevorzugt kleiner 0,1 mm und insbesondere kleiner 0,02 mm.

[0027] Bevorzugt als Vorläuferverbindungen für Katalysator oder Träger unabhängig voneinander sind wasserlösliche Salze, insbesondere Nitrate, Nitrite, Chloride, Sulfate, Carboxylate, insbesondere Acetate oder Zitate, der vorgenannten Metalle. Besonders bevorzugt liegen die Metallverbindungen als Nitrate oder Acetate vor.

[0028] Eine bevorzugte Ausführung des neuen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem isolierten Feststoff aus Schritt c) die Metalle in Form ihrer Oxide oder Hydroxide, gemischten Oxide/Hydroxide, oder Mischoxide bzw. Mischhydroxide vorliegen.

[0029] In einem weiter bevorzugten Verfahren beträgt der Korndurchmesser der Hauptfraktion des Katalysators nach Sprühtrocknung und/oder Mahlen und Sieben gemäß Schritt e) im Bereich von 0,01 bis 1 mm, bevorzugt 0,02 bis 0,25 mm und insbesondere 0,03 und 0,12 mm.

[0030] Das neue Katalysatorherstellungsverfahren wird bevorzugt so ausgeführt, dass als Lösemittel für die Schritte a), b) und gegebenenfalls d) eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe: Wasser, Alkohole, Ether, Ketone verwendet wird. Besonders bevorzugt wird Wasser als Lösemittel verwendet.

[0031] In einer weiteren bevorzugten Variante des neuen Verfahrens wird die Dispersion während der Zugabe der Metallsalzlösung in Schritt b) intensiv homogenisiert, insbesondere durch Rühren oder mittels Hochdruckdispersion.

[0032] In einer anderen bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens erfolgt die Einstellung und Nachstellung des pH-Wertes in der Dispersion mittels Alkali- oder Ammoniumhydroxid, oder Alkali- oder Ammoniumcarbonat, oder Alkali- oder Ammoniumhydrogencarbonat, insbesondere mit Alkali- oder Ammoniumhydroxid. Diese Stoffe werden insbesondere in Form einer wässrigen Lösung der Dispersion zugefügt.

[0033] Bevorzugte Alkaliverbindungen sind solche von Lithium, Natrium oder Kalium, besonders bevorzugt sind Natriumverbindungen.

[0034] Die Fällung b) erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur der Dispersion bis 100°C, bevorzugt bei Umgebungstemperatur.

[0035] Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Metallgehalt in mol% des katalytisch aktiven Metalls im Katalysator zum Metall des Trägers 90/10 bis 5/95, bevorzugt 80/20 bis 20/80, besonders bevorzugt 70/30 bis 30/70 beträgt.

[0036] Das Verhältnis des Gehalts an vorgelegtem Substratmetall für den Katalysatorträger zu gefällttem Substratmetall für den Katalysatorträger in mol% beträgt 1/99 bis 95/5, in einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens von 2/98 bis 50/50.

[0037] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator erhalten aus einem neuen Katalysatorherstellungsverfahren wie oben beschrieben.

[0038] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung eines nach dem neuen Katalysatorherstellungsverfahren wie oben beschrieben hergestellten Katalysators zur Herstellung von faserförmigen Kohlenstoffmaterialien, insbesondere von Kohlenstoffnanoröhren.

[0039] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von faserförmigen Kohlenstoff (Kohlenstoffnanoröhrchen) durch Herstellen von Katalysator mit dem neuen Katalysatorherstellungsverfahren wie oben beschrieben,

Einbringen des Katalysators aus dem Katalysatorherstellungsverfahren in einen geeigneten Reaktor, bevorzugt mit einem bewegten Reaktionsbett und insbesondere ein Wirbelschichtbett,

Erzeugung von Kohlenstoffnanoröhren durch Umsetzung von kohlenstoffhaltigen Gasen (Precursor) in Gegenwart des Katalysators bei erhöhter Temperatur, insbesondere mindestens 500°C bis 1000°C, bevorzugt 550°C bis 850°C, besonders bevorzugt 600°C bis 750°C gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Inertgas, insbesondere Stickstoff und/oder Edelgas und Austrag der Kohlenstoffnanoröhrchen und anderen Reaktionsprodukte aus dem Reaktor.

[0040] Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, dass im Unterschied zum Stand der Technik bei einem Verfahren mit diesen Schritten Kohlenstoffnanoröhren mit sehr hoher Effizienz, d. h. sowohl sehr hohen CNT-Ausbeuten bezogen auf den eingesetzten Katalysator als auch auf die Raum-Zeit im Reaktor, erhalten werden. Zudem kann bei Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators durch Variation der Temperatur im CNT-Herstellenschritt die Oberfläche der gebildeten CNT gezielt verändert und eingestellt werden.

[0041] Mit dem neuen Herstellungsverfahren für Kohlenstoffnanoröhrchen sind grundsätzlich alle Arten von Kohlenstoffnanoröhrchen zugänglich. 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-, Hering-Bone-, Cup-stacked-, 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 und Bor- oder Stickstoff-haltige Kohlenstoffnanoröhren (B-CNT, N-CNT).

[0042] Nachstehend wird das Kohlenstoffnanoröhrchen-Herstellungsverfahren in allgemeinen und in speziellen Ausführungsform näher beschrieben.

[0043] Das Kohlenstoffnanoröhrchen-Herstellungsverfahren wird bevorzugt in einem bewegten Bett eines Reaktors durchgeführt. 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 das Schiffchen hier als Träger dient. Das Substrat befindet sich während des Verfahrens daher im Wesentlichen in Ruhe.

[0044] Der kohlenstoffhaltige Precursor enthält oder besteht bevorzugt aus einer wahlweise substituierten aliphatischen, cyclischen, heterocyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung oder einer Mischung hieraus.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] Beispiele für teilweise ungesättigte Verbindungen sind unverzweigte, verzweigte und/oder cyclische Alkene oder Alkine, welche wahlweise substituiert sein können.

[0048] „Alken“ wie hier verwendet bedeutet dabei ein Kohlenwasserstoff-Grundelement, das mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung enthält. Als erfindungsgemäß einsetzbare kohlenstoffhaltige Precursoren 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.

[0049] „Alkin“ wie hier verwendet bedeutet ein Kohlenwasserstoff Grundelement, das mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindung enthält. Als bevorzugt einsetzbare kohlenstoffhaltige Precursoren 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.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] „Heteroatom“ wie hier verwendet bedeutet ein oder mehrere Atome von Sauerstoff, Stickstoff oder Bor, wobei die jeweils oxidierten Formen mit umfasst sind.

[0053] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die als kohlenstoffhaltige Precursoren eingesetzten heterocyclischen Verbindungen mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Heteroatom Doppelbindung.

[0054] „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 B ausgewählt sind, oder 8- bis 12-gliedrige aromatische bicyclische Ringsysteme mit 0 bis 5 Heteroatomen, die unabhängig voneinander aus O, N und B 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, Imidazol, Benzimidazol, Purin, Pyrazol, Indazol, Oxazol, Benzoxazol, Isoxazol, Benzisoxazol, in Frage.

[0055] 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,.

[0056] Besonders bevorzugte Beispiele für kohlenstoffhaltige Precursoren, 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.

[0057] 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.

[0058] Bei der katalytischen Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen bleiben regelmäßig Reste des verwendeten Katalysators im hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchenpulver zurück. Diese Katalysatorenreste können durch eine Säurewäsche, insbesondere mit Salzsäure, aus dem Kohlenstoffnanoröhrchenpulver größtenteils entfernt werden, so dass säuregereinigte Kohlenstoffnanoröhrchen nur noch sehr geringe Katalysatorrestgehalte aufweisen.

[0059] In einer weiteren Ausführungsform des neuen CNT-Herstellungsverfahrens wird als bewegtes Bett eine Wirbelschicht eines Wirbelschichtreaktors verwendet. Durch im Träger vorgesehene Düsenöffnungen wird ein Gasstrom in den CNT-Katalysator (und gegebenenfalls in ein Hilfsbett) eingeleitet, so dass der CNT-Katalysator (und gegebenenfalls das Hilfsbett) und der Gasstrom eine sogenannte Wirbelschicht ausbilden. Die Wirbelschicht zeichnet sich durch ein flüssigkeitsähnliches Verhalten aus, bei der die einzelnen Teilchen des CNT-Katalysators im Gasstrom durchmischt werden. Neben der guten Durchmischung des CNT-Katalysators wird in der Wirbelschicht auch ein guter Wärme- und Stofftransport erreicht, so dass in der Wirbelschicht im Wesentlichen homogene Prozessbedingungen vorliegen. Dadurch wird ein Produkt mit sehr homogenen physikalischen und chemischen Eigenschaften erhalten. In Versuchen wurden mit dem Wirbelschichtreaktor auch entsprechend hohe Ausbeuten erreicht.

[0060] Als Wirbelschichtreaktor kann beispielsweise ein QuarzWirbelschichtreaktor verwendet werden, bei dem der Reaktor im Wesentlichen durch eine QuarzglasEinhausung, beispielsweise ein Quarzglasrohr, gebildet wird.

[0061] 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° zur Horizontalen ausgerichtet ist. Das Reaktorrohr ist drehbar um seine Längsachse gelagert und zur Drehung um diese Achse antreibbar. Für die Durchführung des Verfahrens wird zunächst der CNT-Katalysator auf die Innenfläche des Reaktorrohres aufgebracht. Anschließend wird das Reaktorrohr um seine Längsachse gedreht, während ein Kohlenstoff-haltiger Precursor in das Reaktorrohr eingebracht wird. Der Prozess kann im Gleichstrom, d. h. Reaktionsgas und Katalysator bzw. CNT bewegen sich in die gleiche Richtung, oder im Gegenstrom betrieben werden. Bevorzugt ist ein Arbeiten mit Gegenstrom.

[0062] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens, bei der als bewegtes Bett die Wirbelschicht eines Wirbelschichtreaktors verwendet wird, wird ein Gasfluss durch die Wirbelschicht so eingestellt, dass eine stabile Fluidisierung gegeben ist. Mit diesem Gasflussbereich wurden experimentell gute Ausbeuten festgestellt. Zur Steuerung der Ausbeute und des Prozesses selbst können auch Gasgemische, z. B. ein Gemisch aus einem inerten Trägergas mit dem kohlenstoffhaltigen Precursor verwendet werden.

[0063] Unter einer stabilen Fluidisierung wird verstanden, dass der Gasfluss eine Geschwindigkeit aufweist, welche größer oder gleich der Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit ist. Zur Bestimmung 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.

[0064] Das Kohlenstoffnanoröhrchen-Herstellungsverfahren kann kontinuierlich, quasi-kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei einer bevorzugt kontinuierlichen Verfahrensführung wird dem Wirbelschichtreaktor kontinuierlich CNT-Katalysator zugeführt und/oder hergestellte Kohlenstoffnanoröhrchen entnommen. Bei einer diskontinuierlichen Verfahrensweise wird das Verfahren in aufeinanderfolgenden Chargen (Batches) durchgeführt. Für eine Charge wird ein CNT-Katalysator vorgelegt, und das erhaltene Produkt wird dem Wirbelschichtreaktor am Ende des Verfahrens im Wesentlichen vollständig entnommen. Bei einer quasi-kontinuierlichen Verfahrensweise wird dem Wirbelschichtreaktor am Ende eines Verfahrensablaufs nur ein gewisser Teil des Produkts entnommen und der CNT-Katalysator entsprechend wieder nachgefüllt.

[0065] Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens, insbesondere beim quasi-kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren, wird eine Prozessdauer zwischen 10 bis 600 min., bevorzugt 10 bis 120 min. und insbesondere 20 bis 50 min eingestellt.

[0066] Bevorzugt wird die Prozessdauer so eingestellt, dass die Schüttdichte der hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen bzw. -agglomerate nach Ende des Verfahrens im Bereich 10 bis 500 g/L, bevorzugt 40 bis 250 g/L und insbesondere 60 bis 150 g/L beträgt.

[0067] Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit 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 oder Bor, 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 und Bor umfasst.

[0068] 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 ≤ 1 at.%, insbesondere $\leq 0,5$ at.%, liegen.

[0069] Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird weiterhin auch durch ein Kohlenstoffnanoröhrchenpulver gelöst, welches die oben beschriebenen Kohlenstoffnanoröhrchen enthält.

[0070] Bevorzugt weisen die Kohlenstoffnanoröhrchen des Kohlenstoffnanoröhrchenpulvers einen mittleren Durchmesser von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 3 bis 50 nm, insbesondere 5 bis 25 nm auf. Dieser Durchmesserbereich entspricht häufigen technischen Vorgaben und kann mit der Erfindung ohne weiteres erreicht werden.

[0071] Das Kohlenstoffnanoröhrchenpulver weist bevorzugt eine Reinheit von mindestens 90%, bevorzugt von mindestens 95%, insbesondere von mindestens 97%, besonders bevorzugt von mindestens 98% 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.

[0072] Besonders bevorzugt werden Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von größer 5, bevorzugt größer 100 erhalten.

[0073] Die Kohlenstoffnanoröhrchen werden besonders bevorzugt in Form von Agglomeraten erhalten, wobei die Agglomerate insbesondere einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,05 bis 5 mm, bevorzugt 0,1 bis 2 mm, besonders bevorzugt 0,2–1 mm haben.

[0074] Gegenstand der Erfindung sind daher auch die Verwendung von faserförmigen Kohlenstoffmaterialien hergestellt nach einem neuen Verfahren zur Herstellung von faserförmigen Kohlenstoff, wie zuvor beschrieben in Elektrodenmaterialien, Lithiumionenbatterien, polymeren, keramischen oder metallischen Kompositen, in Membranen, als Katalysatorträger sowie zur Verbesserung von mechanischen oder elektrisch leitfähigen Eigenschaften von Verbundmaterialien.

Beispiele

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift Experiment 1–9.

a) Herstellung der Lösungen: Es wurden vier Lösungen hergestellt von 19,4 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml deionisiertem Wasser, 17,0 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml deionisiertem Wasser, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Menge siehe Tabelle 1) in 35 ml deionisiertem Wasser und 30,6 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 35 ml deionisiertem Wasser. Die Mangan-Nitrat-Hydrat-Lösung und Cobalt-Nitrat-Hydrat-Lösung wurden anschließend vereinigt (Lösung A), die Aluminium-Nitrat-Hydrat-Lösung und Magnesium-Nitrat-Hydrat-Lösung wurden ebenfalls vereinigt (Lösung B). Die zwei erhaltenen Lösungen (A und B) wurden anschließend ebenfalls vereinigt und 5 min gerührt (Lösung C). Eine im Folgenden als Lösung D bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 60 g festem Natriumhydroxid (NaOH) in 211 ml deionisiertes Wasser, so dass eine 22,1 Gew.-% NaOH Lösung entstand.

b) Fällung: Bei Raumtemperatur (ca. 23°C) wurden beide Lösungen (C und D) unter intensivem Rühren in einen Mehrhalsrundkolben unter Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser und Aluminiumhydroxid (Reflamal® S20 der Fa. Dadco; Menge siehe Tabelle 1) dosiert, wobei der pH-Wert durch NaOH-Lösungszugabe etwa bei pH = 10 gehalten wurde. Die Fällung dauerte etwa 30–40 min. Nach Dosierung wurde noch 10 min nachgerührt.

c) Filtration/Waschung: Der erhaltene Feststoff wurde nach der Fällung filtriert. Anschließend wurde der Feststoff durch dreimaliges Aufschlänmen gewaschen. Die Menge des Waschwassers war etwa 1 L.

d) Trocknung: Der Katalysator wurde über Nacht bei 120°C unter Luft getrocknet.

e) Mahlung/Siebung: Vor dem Einsatz in der CNT-Synthese, die in einer fluidisierenden Wirbelschicht erfolgte, wurden die getrockneten Partikel mittels einer IKA-Mühle (M 20) gemahlen und anschließend mit einer Siebmaschine AS 20 der Firma Retsch unterstützt durch ein dazugehöriges Luftstrahlsieb gesiebt. Die Fraktion 0,03–0,1 mm wurde für die CNT-Synthese verwendet. Als Güte für die Mahlbarkeit wurde die prozentuale Menge der Gutkornfraktion in Bezug auf eingesetztes Mahlgut genommen, wobei Anteil Gutkorn > 60% = gut, 60 – 40% = mittel und < 40% = schlecht bewertet wurde.

f) Kalzinierung (optional): In einigen Fällen (siehe Tabelle 1) wurde der Katalysator nach Mahlen/Sieben und vor Testung in der CNT-Synthese an Luft auf 400°C für die Dauer von 6 Stunden erhitzt.

g) CNT-Synthese:

Die wie oben beschriebenen hergestellten Katalysatoren wurden in einer Wirbelschichtapparatur im Labormaßstab getestet. Hierzu wurde eine definierte Menge an Katalysator (0,5 g) in einem von außen durch einem Rohrofen beheizten Quarzglasreaktor mit einem inneren Durchmesser von 5 cm vorgelegt. Die Temperatur des Wirbelbettes wurde über eine PID-Regelung geregelt. Die Temperatur des Wirbelbettes wurde durch ein Thermoelement bestimmt. Eduktgase und inerte Verdünnungsgase wurden über elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler in den Reaktor geleitet.

[0075] Der Reaktor wurde dann mit Stickstoff inertisiert und auf eine festgelegte Temperatur (Tabelle 1) aufgeheizt. Danach wurde unmittelbar das Eduktgas als Mischung von Ethen, Wasserstoff und sowie der inerte Stickstoff zugeschaltet. Die Volumenströme (bezogen auf Normliter LN) waren wie folgt: Ethen $6 \text{ LN} \cdot \text{min}^{-1}$ Wasserstoff $3 \text{ LN} \cdot \text{min}^{-1}$ sowie Stickstoff $1 \text{ LN} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt. Die Beaufschlagung des Katalysators mit den Eduktgasen erfolgte für einen Zeitraum von 33 Minuten. Danach wurde die laufende Reaktion durch Unterbrechung der Eduktzufuhr abgestoppt, der Reaktor mit Stickstoff gespült, abgekühlt und der Reaktorinhalt entnommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Angabe der Katalysatoraktivität mit Bezug auf Masse der „unverbrennbaren/
unersetzbaren“ Anteile des Katalysators („Glühverlust-Ausbeute“)

[0076] Der oxidische Katalysator für die CNT Synthese enthält immer eine gewisse Menge Wasser, die von der Historie des Katalysators abhängt, insbesondere der Trocknung und Kalzinierung. Zum besseren Vergleich der tatsächlichen Ausbeute der Versuche untereinander ist daher die Methode der Bestimmung über den Glühverlust am besten geeignet.

[0077] Die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff wurde durch Auswiegen bestimmt. Der „unverbrennbare/
unersetzbare“ Anteil der CNTs wurde durch Erhitzen im Muffelofen bei 650°C für 6 Stunden an Luft bestimmt. Die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff in Bezug auf den unverbrennbaren Anteil (Katalysatorrückstand), im weiteren als Ertrag bezeichnet, wurde auf Basis der Masse an Katalysatorrückstand (m_{kat}) und dem Gewichtszuwachs nach Reaktion (m_{gesamt-mkat}) definiert: $\text{Ertrag} = (\text{m}_{\text{gesamt}} - \text{m}_{\text{kat}}) / \text{m}_{\text{kat}}$.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche der CNTs nach der BET-Methode

Die CNTs wurden wie folgt vorbehandelt: 150°C/0.1 mbar/16 h;
N₂-Adsorption nach Mehrpunkt-BET-Methode bei -196°C (analog DIN ISO 9277)

Bestimmung der Schüttdichte der CNTs

[0078] Die Bestimmung erfolgte gemäß EN ISO 60.

Versuchsnummer	Menge in [g] Al(OH) ₃	Menge in [g] Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Katalysator kalziiert	Mahlbarkeit	Temperatur CNT Synthese	Ertrag in gCNT/ gkat	BET der CNT in [m ² /g]	Schüttdichte CNT in g/
1	0	36	nein	gut	700	63,1	235	110
2	0,375	34,2	nein	gut	700	69,1	226	113
3	0,375	34,2	ja	gut	700	81,3	229	128
4	1,87	27	nein	gut	700	92,3	237	134
5	3,75	18	nein	gut	600	42,5	333	126
6	3,75	18	nein	gut	650	73,6	290	159
7	3,75	18	nein	gut	700	106,5	258	171
8	5,62	9	nein	mittel	700	100	274	193
9	7,49	0	nein	schlecht	700	124,6	260	163

Tabelle 1

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- GB 1469930 A1 [0003]
- EP 0056004 A2 [0003]
- EP 205556 B1 [0004]
- WO 86/03455 A1 [0004]
- WO 2009/036877 A2 [0010]
- US 7198772 B2 [0015]
- WO 2006/050903 [0016]
- WO 2009/043445 A1 [0017]
- WO 2007/118668 A2 [0063, 0063]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Publikation: S. Iijima, Nature 354, 56–58, 1991 [0003]
- Iijima (Nature 354, 1991, 56–8) [0009]
- Milne et al Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, Volume X, pp. 1–22; ISBN 1-58883-001-2 [0011]
- Jo et al Macromolecular Research, 2005, Volume 13, pp 521–528 [0011]
- Carbon 14, 1976, 133 [0014]
- DIN ISO 9277 [0077]
- EN ISO 60 [0078]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators mindestens bestehend aus einem oder mehreren Aktivmetallen und einem oder mehreren Trägermaterialien umfassend die Schritte:
 - a) Vorlage eines Substrats in Pulverform, welches als Trägermaterial für den Katalysator dient, und Dispergierung des Substratpulvers in einem Lösemittel durch mechanische Einwirkung und Einstellung der Dispersion auf einen pH-Wert von mindestens 8, bevorzugt mindestens 9, besonders bevorzugt mindestens 9,5 und höchstens 13
 - b) Zugabe einer oder mehrerer Metallsalzlösungen, die Vorläuferverbindungen von katalytischen Aktivmetallen und Trägermetallen enthalten, gegebenenfalls unter Nachstellen des gewählten pH-Werts, so dass diese co-gefällt und gleichzeitig auf das vorher dispergierte Substratpulver aufgefällt werden,
 - c) Abtrennung und Isolierung des gefällten Feststoffes,
 - d) Optional Waschung des Feststoffes mit Lösungsmittel,
 - e) Sprühtrocknung oder Trocknung und optional Mahlung und/oder Siebung (Klassierung)
 - f) Optional Kalzinierung bei 200°C – bis 950°C, bevorzugt 400°C – bis 900°C, besonders bevorzugt 400°C – bis 850°C unter Reduktion oder Oxidation mit anschließender Reduktion
 - g) Reduktion des gebildeten Katalysatormaterials.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass als Vorläuferverbindungen der katalytischen Aktivmetalle solche von einen oder mehreren Metallen ausgewählt aus der Gruppe: Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan oder Molybdän eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Vorläuferverbindungen Verbindungen von Kobalt und Mangan eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindungen für Trägermaterialien ausgewählt sind aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe der Verbindungen von Magnesium, Aluminium, Silizium, Titan, Barium oder Kalzium.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindungen für Trägermaterialien Verbindungen des Magnesium und/oder Aluminiums sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem isolierten Feststoff aus Schritt c) die Metalle in Form ihrer Oxide oder Hydroxide, gemischten Oxide/Hydroxide, oder Mischoxide bzw. Mischhydroxide vorliegen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Korndurchmesser der Hauptfraktion des Katalysators nach Sprühtrocknung und/oder Mahlen und Sieben gemäß Schritt e) im Bereich von 0,01 bis 1 mm, bevorzugt 0,02 bis 0,25 mm und insbesondere 0,03 und 0,12 mm beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lösemittel für die Schritte a), b) und gegebenenfalls d) eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe: Wasser, Alkohole, Ether, Ketone ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dispersion während der Zugabe der Metallsalzlösung in Schritt b) intensiv homogenisiert wird, insbesondere durch Rühren oder mittels Hochdruckdispersion.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einstellung und Nachstellung des pH-Wertes in der Dispersion mittels Alkali- oder Ammoniumhydroxid, oder Alkali- oder Ammoniumcarbonat, oder Alkali- oder Ammoniumhydrogencarbonat, insbesondere mit Alkali- oder Ammoniumhydroxid erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass Alkaliverbindungen solche von Lithium, Natrium oder Kalium, bevorzugt Natrium sind.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Fällung b) bei einer Temperatur der Dispersion bis 100°C, bevorzugt bei Umgebungstemperatur erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis von Metallgehalt in mol% des katalytisch aktiven Metalls im Katalysator zum Metall des Trägers 90/10 bis 5/95, bevorzugt 80/20 bis 20/80, besonders bevorzugt 70/30 bis 30/70.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis des Gehalts an vorgelegtem Substratmetall für den Katalysatorträger zu gefällttem Substratmetall für den Katalysatorträger in mol% 1/99 bis 95/5 und bevorzugt von 2/98 bis 50/50 beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mittlere Korndurchmesser des vorgelegten Substratpulvers aus Schritt a) kleiner 1 mm, besonders bevorzugt kleiner 0,1 mm und insbesondere kleiner 0,02 mm ist.

16. Katalysator erhalten aus einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.

17. Verwendung eines nach den Ansprüchen 1 bis 15 hergestellten Katalysators zur Herstellung von faserförmigen Kohlenstoffmaterialien, insbesondere von Kohlenstoffnanoröhren.

18. Verfahren zur Herstellung von faserförmigen Kohlenstoff durch Herstellung des Katalysators nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, Einbringen des Katalysators aus dem Katalysatorherstellungsverfahren in einen geeigneten Reaktor, bevorzugt mit einem bewegten Reaktionsbett und insbesondere ein Wirbelschichtbett, Erzeugung von Kohlenstoffnanoröhren durch Umsetzung von kohlenstoffhaltigen Gasen in Gegenwart des Katalysators bei erhöhter Temperatur, insbesondere mindestens 500°C bis 1000°C, bevorzugt 550°C bis 850°C, besonders bevorzugt 600°C bis 750°C gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Inertgas, insbesondere Stickstoff und/oder Edelgas und Austrag der Kohlenstoffnanoröhren und anderen Reaktionsprodukte aus dem Reaktor.

19. Verwendung von faserförmigen Kohlenstoffmaterialien hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 18 in Elektrodenmaterialien, Lithiumionenbatterien, polymeren, keramischen oder metallischen Kompositen, in Membranen, als Katalysatorträger sowie zur Verbesserung von mechanischen oder elektrisch leitfähigen Eigenschaften von Verbundmaterialien.

Es folgen keine Zeichnungen