

**Generierung von aktiven Zentren
auf Carbon Nanotubes für die
oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der
Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von
Dipl.-Chem. Jan Schönherr

geboren am
03.11.1987 in Gera

Gutachter:

1. Prof. Dr. Michael Stelter, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena
2. Prof. Dr. Philipp Adelhelm, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena

Tag der Verteidigung: 13. Juli 2016

Danksagung

Zu Beginn der Arbeit möchte ich mich bei einigen Menschen bedanken, die aufgrund ihrer betreuenden Funktion, durch Hilfestellung bei Analysemethoden oder durch Diskussionsbereitschaft zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Michael Stelter dafür danken, dass ich die Arbeit unter seiner Leitung anfertigen, nach eigenem Ermessen ausrichten und vertiefen durfte. Darüber hinaus bin ich für die tatkräftige Unterstützung in organisatorischen sowie fachlichen Fragen dankbar.

Prof. Dr. Philipp Adelhelm danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Peter Scholz danke ich für die gemeinsame Weiterentwicklung des Themas, das kritische Hinterfragen von Ergebnissen, für die freundliche Unterstützung und die Gewährung von Freiheiten. Überaus dankbar bin ich weiterhin für die Ermöglichung zahlreicher Präsentationen meiner Arbeit im In- und Ausland.

Dipl.-Chem. Johannes Buchheim danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor, für die gelungene Kooperation in Projekten und für unzählige Ratschläge.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie im Zeitraum 2012-2016 für das gute Arbeitsklima und die Diskussionsbereitschaft bedanken. Besonderer Dank gilt dabei Dr. Patrick Bräutigam und PD Dr. Achim Stolle, die stets ein offenes Ohr hatten und in vielen Belangen hilfreiche Tipps geben konnten.

Für die Anfertigung dieser Arbeit war ich zudem auf die Unterstützung bei der Durchführung verschiedener Messungen und Analysen angewiesen. Hierfür danke ich speziell

PD Dr. Stefanie Höppener für die Anfertigung der TEM sowie EDX-Aufnahmen,

M.Sc. Almut Schwenke für die REM-Aufnahmen,

Dipl.-Ing. Beate Fähndrich für die Physisorptionsmessungen und zahlreiche thermogravimetrische Analysen,

Gisela Gottschalt für die Durchführung der Elementaranalysen,

Dr. Frank Fröhlich für die Messungen mittel Ge-ATR-Spektroskopie,

Dipl.-Ing. Ralf Wagner für die XPS-Messungen,

Renzo Paulus für die Einweisung in das TGA-MS-Gerät,

Dr. Nicolai Tarcea für die Einweisung in das Raman-Spektrometer.

Dipl.-Ing. Beate Fähndrich und Frau Gisela Gottschalt möchte ich noch einmal separat für die Organisation und Beschaffung von Geräten und Chemikalien, für die tatkräftige Unterstützung bei Problemen aller Art und für die umfassende Hilfsbereitschaft danken.

Dipl.-Chem. Markus Zille und Martina Wentzlau danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und für die hilfreichen Kommentare.

Weiterhin möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meinen Eltern Katrin und Gerd Schaarschmidt für ihre Unterstützung während des Studiums und darüber hinaus bedanken.

Zuletzt möchte ich meinen ganz besonderen Dank meiner Partnerin Désirée Thielemann aussprechen, die stets mit viel Geduld versucht hat, sich in die fachfremden chemische Fragen hineinzusetzen und sprachliche sowie inhaltliche Verbesserungsvorschläge anzumerken. Weiterhin bin ich dankbar für ihre große Stresstoleranz mir gegenüber und dass sie mir vor allem in der finalen Phase der Arbeit stets den Rücken frei gehalten hat.

Abkürzungsverzeichnis

\varnothing (I \varnothing /A \varnothing)	-	Durchmesser (Innendurchmesser/Außendurchmesser)
θ_p	-	Pyramidalisierungswinkel
2,3-DHS	-	2,3-Dihydroxysalicylsäure
2,5-DHS	-	2,5-Dihydroxysalicylsäure
5 + 1DB	-	Defektstruktur mit einem Fünfring und einer freien Bindung (engl. <i>dangling bond</i>)
Abb.	-	Abbildung
AOPs	-	erweiterte Oxidationsverfahren (engl. <i>Advanced Oxidation Processes</i>)
BP	-	Bypass
bSFG	-	basische Sauerstoff enthaltende funktionelle Gruppe
CNT	-	Carbon Nanotube
CNT-O's	-	Proben die durch Ozonolyse oxidiert wurden
CNT-OGW's	-	Proben die durch Ozonolyse unter Wasserdampf oxidiert wurden
CNT-OW's	-	Proben die durch Ozonung oxidiert wurden
CVD	-	Chemical Vapor Deposition
DCM	-	Dichlormethan
DFT	-	Dichtefunktionaltheorie
DMPO	-	5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide
EB	-	Ethylbenzol
EDX	-	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EM	-	Eduktmasse
engl.	-	englisch
FLOSS	-	mit fluoreszierenden Stoffen gekennzeichnete Oberflächengruppe (engl. <i>fluorescence labeling of surface species</i>)
GC	-	Gaschromatograph
Gl.	-	Gleichung
h	-	Stunden
HPLC	-	Hochdruckflüssigchromatographie (engl. <i>High pressure liquid chromatography</i>)
i	-	Anzahl
M	-	molar
m%	-	Masseprozent
min	-	Minuten
MFC	-	Mass Flow Controller
MS	-	Massenspektrometrie
MWCNT	-	Multiwalled Carbon Nanotube
NBO	-	natürliche Bindungsorbital-Analyse (engl. <i>Natural bond orbital analyses</i>)

nSFG	-	neutrale Sauerstoff enthaltende funktionelle Gruppe
ODEB	-	Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol
PM	-	Produktmasse
POZ	-	Primärozonid
PP	-	Polypropylen
r	-	Radius
REF	-	Quelle/Literaturstelle (engl. <i>reference</i>)
REM	-	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	-	Umdrehung pro Minute (engl. <i>rotation per minute</i>)
SFG	-	Sauerstoff enthaltende funktionelle Gruppe
sSFG	-	saure Sauerstoff enthaltende funktionelle Gruppe
SOZ	-	Sekundärozonid
SW	-	Stone-Wales
SWCNT	-	Singlewalled Carbon Nanotube
d	-	Tage
Tab.	-	Tabelle
TEM	-	Transmissionselektronenmikroskopie
TOS	-	Zeit in der Reaktion (engl. <i>time on stream</i>)
US	-	Ultraschall
vgl.	-	vergleiche
UV	-	ultraviolette Strahlung
Vis	-	sichtbare Strahlung
WLD	-	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	-	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel- und Aufgabenstellung	2
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Kohlenstoffmaterialien	4
2.2	Carbon Nanotubes.....	6
2.2.1	Kohlenstoffmaterialien als Katalysatoren	8
2.2.2	Defektstellen und Kappen	9
2.2.3	Aktivierung.....	13
2.2.4	Oxidation	16
2.2.4.1	Oxidierende Säuren	19
2.2.4.2	Ozon	21
2.2.4.3	Sauerstoff.....	24
2.2.4.4	Hydroxylradikale aus AOPs	25
2.2.4.5	Mit Metalloxiden katalysierte Oxidation.....	28
2.2.5	Adsorption von flüchtigen organischen Verbindungen.....	29
2.2.6	Dehydrierung von Ethylbenzol.....	30
2.2.7	Oxidative Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen	31
2.2.8	Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol.....	33
3	Experimenteller Teil	37
3.1	CNT-Proben.....	37
3.1.1	Aufgereinigte CNTs	37
3.1.2	Aktivierte CNTs	38
3.1.3	Oxidierter CNTs	39
3.1.4	CTE-Proben	43
3.1.5	In der ODEB verwendete CNTs.....	43
3.2	Experimentelle Angaben zur Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol	44
3.3	Analysemethoden.....	45
4	Auswertung und Diskussion	50
4.1	Aktivierung der CNTs.....	50
4.2	Oxidation der CNTs	52
4.2.1	Oxidationsmethoden.....	52
4.2.2	Verbrauch des Oxidationsmittels.....	55
4.2.2.1	Abbau von O ₃	55
4.2.2.2	Titration von H ₂ O ₂ mit KMnO ₄	57
4.2.2.3	Entfärbung von Methylenblaulösung durch [•] OH	58
4.2.2.4	Abbau von Salicylsäure durch [•] OH	60
4.3	Morphologie der CNTs	62
4.3.1	Analyse mit TEM, REM und EDX	63
4.3.2	Ablösen von Fragmenten.....	66
4.3.3	Analyse mit TGA unter oxidativen Bedingungen	67
4.3.4	Analyse mit Raman-Spektroskopie	69
4.3.5	Analyse der spezifischen Oberfläche	74

4.3.6	Einfluss der Aktivierung auf die Struktur	76
4.4	Generierung von Sauerstoffgruppen	77
4.4.1	Elementaranalyse	79
4.4.2	Analyse mit IR-Spektroskopie	81
4.4.3	Analyse mit XPS	82
4.4.4	Analyse mit TGA unter inerten Bedingungen und TPD	85
4.4.5	Analyse mit Boehm-Titration	89
4.4.6	Analyse durch chemische Derivatisierung	94
4.4.7	Vergleich der Effizienz der Oxidationsmethoden	97
4.4.7.1	Funktionalisierungsgrad	97
4.4.7.2	Selektivität	100
4.4.8	Mechanismus der AOP an CNTs	103
4.4.9	Mechanismus von Ozon an CNTs	105
4.5	ODEB an den aktivierten und oxidierten CNTs.....	106
4.5.1	Chemische und verfahrenstechnische Einflüsse auf die ODEB-Ergebnisse ..	109
4.5.2	Chemische und thermische Einflüsse bei der ODEB auf den Katalysator	112
4.5.3	Einfluss der Aktivierung auf die katalytische Aktivität	117
4.5.4	Einfluss der Oxidationsverfahren auf die katalytische Aktivität.....	120
4.5.5	Instrumentelle Limitierung	123
4.5.6	Mechanismus der ODEB an Kohlenstoffmaterialien	124
5	Zusammenfassung	126
6	Tabellenverzeichnis	129
7	Abbildungsverzeichnis	131
8	Literaturverzeichnis	138
9	Anhang	152
10	Thesen.....	168
11	Selbstständigkeitserklärung	170

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Synthese von Styrol (ST) ist einer der zehn größten Herstellungsprozesse in der Petrochemie. Im Jahr 2010 wurden 25 Millionen Tonnen produziert, wobei die Nachfrage weiterhin steigt [1]. Dementsprechend ist eine Optimierung dieses Prozesses aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten erstrebenswert. Aktuell wird Styrol zu über 90% durch Dehydrierung von Ethylbenzol (EB) hergestellt. Als Katalysator wird dabei Fe_2O_3 bei Temperaturen von ca. $600\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt [2]. Aufgrund der Gleichgewichtsreaktion können bei der Dehydrierung jedoch nur 60 - 65% des EB mit einer Selektivität von 95% zu Styrol umgesetzt werden [3]. Eine erste Prozessoptimierung wurde durch Zugabe von Sauerstoff zur Reaktionsmischung erreicht. Dadurch wird das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben und so ein Vollumsatz thermodynamisch möglich. Weiterhin wird die Reaktion durch die Umsetzung des Wasserstoffs exotherm und die benötigte Reaktionstemperatur für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol (ODEB) sinkt gegenüber der Dehydrierung um $200\text{ }^\circ\text{C}$. Aufgrund dieser Verbesserung wurden in den letzten Jahrzehnten viele Metallverbindungen als Katalysatoren für die ODEB getestet. Dabei wurde entdeckt, dass sich nach einer gewissen Reaktionszeit Kohlenstoff auf den Materialien ablagert [4]. Dieser stellt für die ODEB selbst eine aktive Phase dar, woraufhin Kohlenstoffmaterialien als Vollkatalysatoren getestet wurden. Man fand dabei heraus, dass sich auf der Oberfläche des Kohlenstoffs Sauerstoff enthaltende funktionelle Gruppen (SFG) gebildet hatten. Die basischen SFG (bSFG) wurden daraufhin als aktiven Zentren für die ODEB erkannt [5]. Diese, vorrangig Ketogruppen, werden durch die Dehydrierung des Ethylbenzols zu Phenolen umgesetzt, die anschließend durch den zugegebenen Sauerstoff reoxidiert werden (**Abb. 1**).

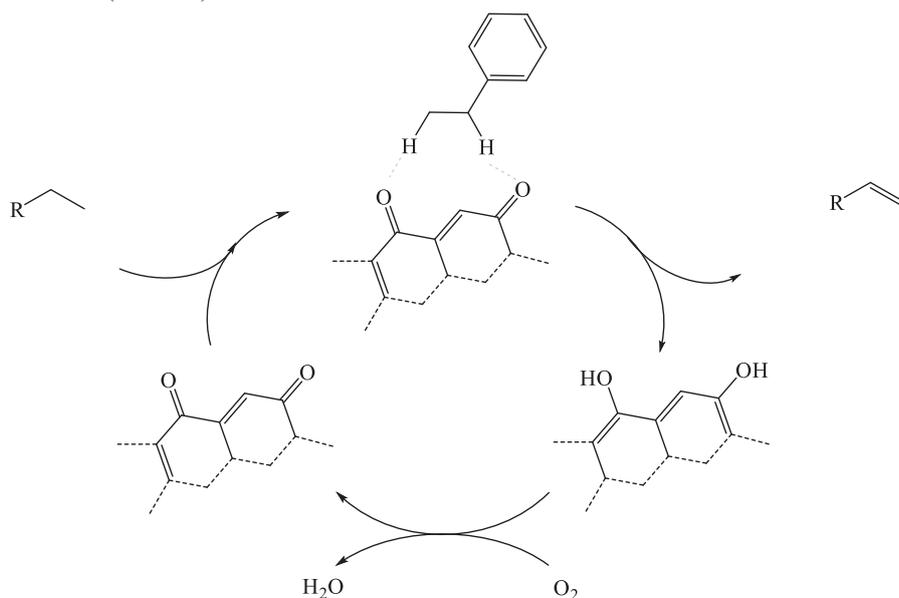


Abb. 1: Postulierter Katalysekreislauf der oxidativen Dehydrierung von Alkanen an Kohlenstoffmaterialien mit chinoiden Gruppen

Vor allem sp^2 hybridisierte Allotrope des Kohlenstoffs haben sich als besonders geeignete Vollkatalysatoren herausgestellt. Sie besitzen eine hohe thermische sowie chemische Stabilität und können dennoch durch Sauerstoff und andere Oxidationsmittel funktionalisiert werden. Die höchste Konzentration der SFG wurde dabei auf Kohlenstoffallotropen wie *Carbon Nanotubes* (CNTs), Fullerenen und *Carbon Nano-Onions* gefunden [6]. Die sp^2 Bindungen in diesen Nanostrukturen besitzen aufgrund der gewölbten Außenschicht eine verringerte Energie und können so besser durch Oxidationsmittel angegriffen werden [7]. Die Kombination aus der notwendigen Stabilität und der Fähigkeit viele SFG ausbilden zu können, prädestiniert diese Gruppe an Kohlenstoffmaterialien für den Einsatz als nichtmetallhaltige Vollkatalysatoren.

1.2 Ziel- und Aufgabenstellung

Als Vollkatalysator für die ODEB sollen *Multiwalled* CNTs (MWCNTs) eingesetzt werden, da die Synthese im Gegensatz zu anderen nanostrukturierten Kohlenstoffen kostengünstig und großindustriell möglich ist. Für diese CNTs werden Behandlungsmethoden benötigt, die die Menge der aktiven Zentren über das Maß erhöhen, das sich bei der ODEB durch zugegebenen Sauerstoff einstellt. Eine große Menge an aktiven Zentren sollte dann eine Maximierung des Umsatzes während der ODEB ermöglichen.

Um das Ziel zu erreichen, können MWCNTs auf zwei unterschiedliche Arten behandelt werden. Zum einen soll eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche erfolgen, um mehr Fläche für aktive Zentren bereitzustellen. Als geeignete Methode für eine solche Modifikation wird die Aktivierung mit KOH bei Temperaturen über $600\text{ }^\circ\text{C}$ in inerter Atmosphäre beschrieben [8]. Das Aktivierungsreagenz ätzt dabei Kohlenstoffatome aus der Struktur und ermöglicht so den Zugang zum Inneren der Röhren [9]. Durch die Variation der Temperatur können bei der Aktivierung verschiedene Intermediate aus dem KOH gebildet werden, die auf unterschiedliche Art und Weise auf die Porosität der CNTs einwirken [10]. Inwieweit die Veränderung der Struktur auf die Eigenschaften der CNTs und deren Eignung als Vollkatalysatoren Einfluss nimmt, soll durch eine umfassende Morphologieuntersuchung aufgeklärt werden.

Zum anderen sollen verschiedene Oxidationsverfahren zum Einsatz kommen, die die Konzentration von SFG auf der Oberfläche erhöhen. Neben einer hohen Anzahl an SFG wäre eine selektive Generierung von Chinonen und Ketonen für den Einsatz als Vollkatalysatoren in der ODEB von Vorteil. Die Bildung dieser Gruppen wird primär bei Oxidationen in der Gasphase beschrieben [11]. Darüber hinaus sollen aber auch Oxidationsmittel in flüssiger Phase zum Einsatz kommen, die aufgrund ihres Reaktionsmechanismus ebenfalls Ketone aber auch Phenole bilden können. Die Phenole stellen für die ODEB zwar nicht die aktiven Zentren dar, sind aber Teil des Katalysekreislaufs und werden durch O_2 bei Reaktionstemperatur zu Chinonen oxidiert.

Um die Selektivität und Wirksamkeit der Oxidationsmittel abschätzen zu können, sollen die Reaktionen bezüglich der beschriebenen Mechanismen und des Umsatzes des Oxidationsmittels untersucht werden. Dafür ist unter anderem eine umfassende Analyse der SFG auf den CNTs notwendig. Über die üblichen Charakterisierungsmethoden hinaus soll

untersucht werden, ob eine quantitative Analyse von Ketonen und Chinonen möglich ist. Auf Grundlage dieser Quantifizierung der SFG und der Untersuchung der Effizienz der Oxidationsmittel kann dann die geeignetste Vorbehandlung für die CNTs bestimmt werden. Der Einfluss der veränderten spezifischen Oberfläche und der erhöhten Menge der bSFG auf den CNTs soll anschließend in der ODEB untersucht werden. Dafür muss eine Laboranlage konzipiert und aufgebaut werden, um die heterogene Reaktion des gasförmigen Ethylbenzols an den CNTs als Feststoff zu realisieren und um Aussagen über Umsatz, Ausbeute und Selektivität durch die unterschiedlichen Katalysatoren treffen zu können. Am Ende soll anhand der analytischen und katalytischen Ergebnisse die geeignetste Vorbehandlung für CNTs herausgefunden werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kohlenstoffmaterialien

Unter dem Begriff Kohlenstoffmaterialien sind allotrope Modifikationen des Kohlenstoffs zusammengefasst, die grundlegend durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elements bestimmt werden. Die Struktur der Materialien leitet sich aus der Hybridisierung des Kohlenstoffs ab und kann auf die Grundtypen Diamant und Graphit zurückgeführt werden. Die Verwendung des Begriffs Kohlenstoffmaterialien bezieht dabei auch Allotrope mit ein, die mit einem geringen Anteil von Heteroatomen versetzt sind. Durch diese Modifizierungsmöglichkeiten ergeben sich unzählige Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Feldemitter, Elektroden, Sensoren, Aktoren, Gasspeicher, Adsorber, der Entwicklung von hochstabilen Fasern, Polymer-Kompositmaterialien und Träger- sowie Vollkatalysatoren [12].

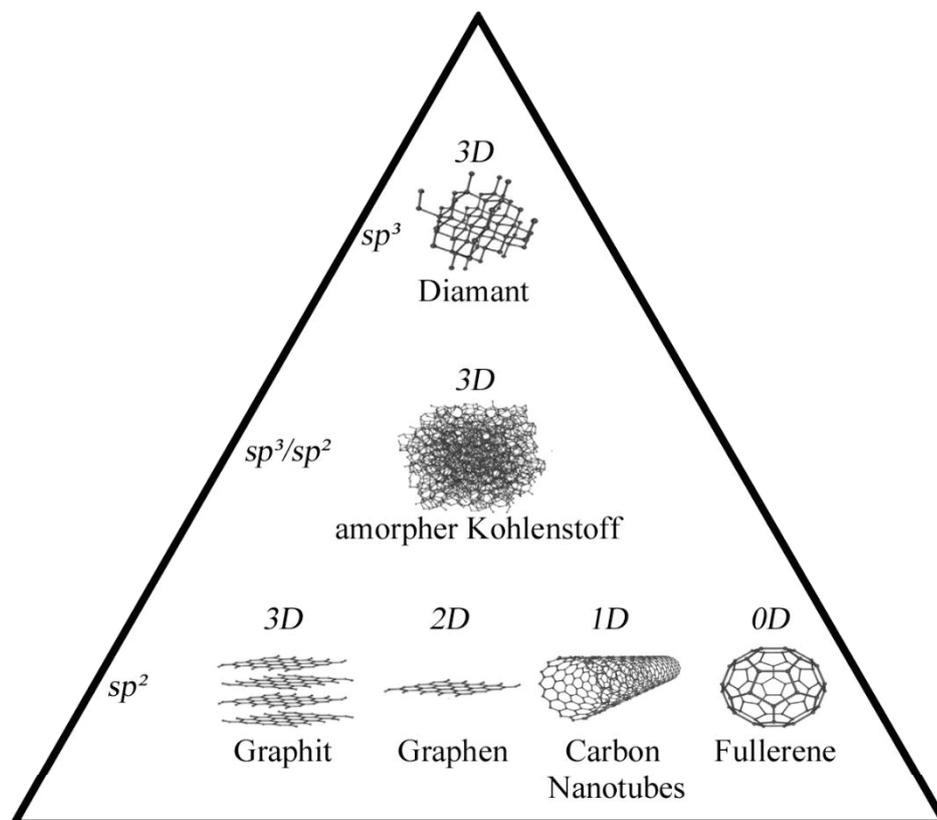


Abb. 2: Darstellung einzelner Kohlenstoffallotrope mit Zuordnung der Hybridisierung und der Dimensionalität (3D: dreidimensionale Ausbreitung; 2D: quasi zweidimensionale Ausbreitung; 1D: quasi eindimensionale Ausbreitung; 0D: quasi keine Ausbreitung; sp^2 , sp^3 : Hybridisierungszustand)

Die dreidimensionale sp^3 hybridisierte Form des Kohlenstoffs ist Diamant. Die Bindungslängen zu benachbarten Atomen sind alle mit 0,154 nm gleich lang und der Winkel zwischen den Bindungen beträgt $109,47^\circ$ (Abb. 2) [13]. Aus dieser grundlegenden Struktur lassen sich vielfältige nanoskalische Strukturen ableiten, die alle ein sp^3 typisches Tetraedernetzwerk ausbilden [14]. sp^2 hybridisierte Kohlenstoffallotrope finden hingegen aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit deutlich häufiger Verwendung. Als Mutter dieser

Allotrope wird Graphen bezeichnet. Dieses ist quasi zweidimensional, da sich die drei Bindungen zu benachbarten C-Atome in einer Ebene befinden. Der Winkel zwischen den Bindungen beträgt 120° . Dadurch wird die charakteristische Honigwabenstruktur gebildet. Die Länge der Bindungen wird dabei durch den Doppelbindungscharakter auf $0,142\text{ nm}$ verkürzt. Die p_z -Elektronen der Doppelbindung sind delokalisiert und ermöglichen so die elektrische Leitfähigkeit. Forschungen an Graphen wurden 2010 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Sind mehrere Graphenschichten parallel übereinander gestapelt und durch Van-der-Waals-Kräfte verbunden, spricht man von Graphit. Die Schichten besitzen dabei einen Abstand von $0,335\text{ nm}$ zueinander [13]. Abhängig von der Sequenz der Schichten werden zwei Arten von Graphit unterschieden. Beim hexagonalen Graphit existiert eine AB-Struktur, d.h. jede zweite Schicht liegt wieder exakt übereinander und die Zwischenschicht ist um eine Bindungslänge verschoben. Die Verschiebung beträgt für orthorhombisches Graphit hingegen eineinhalb Bindungslängen. Bei der rhomboedrischen Schichtstruktur (ABC) ist erst jede dritte Schicht wieder deckungsgleich, wobei jede Schicht um eine Bindungslänge verschoben ist (*Abb. 3*) [15]. In hexagonalen oder rhomboedrischen Graphit gibt es zwei unterschiedliche Atomstellungen. Entweder liegt ein C-Atom oberhalb eines anderen oder über der Mitte der hexagonalen Wabe. Diese dreidimensionale Struktur kann leicht entlang der Schichten getrennt werden, da die Van-der-Waals-Energien zwischen den Schichten bei nur $0,03 - 0,05\text{ eV}$ pro C-Atom liegen [16].

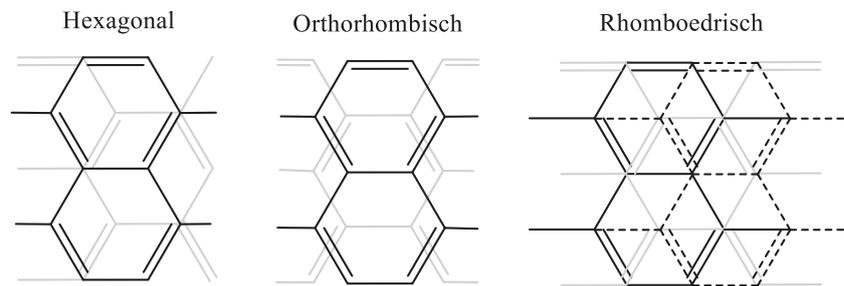


Abb. 3: Darstellung der hexagonalen, orthorhombischen und rhomboedrischen Kohlenstoffstruktur (Schicht A: schwarz; Schicht B: grau; Schicht C: gestrichelt)

Neben dem drei- und quasi zweidimensionalen Aufbau gibt es auch Strukturen, die als quasi ein- und nulldimensional bezeichnet werden. Dabei werden Ausbreitungen im Nanometerbereich nicht berücksichtigt. Die aus wenigen C-Atomen aufgebauten Fullerene (bzw. Buckminsterfullerene) gelten entsprechend als nulldimensional. Die Zusammensetzung der runden Nanoteilchen folgt dem Eulerschen Polyedersatz und der isolierten Pentagonregel [17, 18]. So besteht der typischste Vertreter C₆₀ aus 20 Sechs- und 12 Fünfringen, wobei jeder Fünfring ausschließlich an Sechsringe grenzt. Aufgrund der runden Form kommt es zur Ausbildung eines Winkels der eigentlich planaren sp^2 Struktur. Dieser wird als Pyramidalisierungswinkel θ_P bezeichnet und liegt zwischen den Grenzfällen der trigonal planaren Ausrichtung bei reinen sp^2 hybridisiertem Kohlenstoff ($\theta_P = 0^\circ$) und der tetraedrischen Ausrichtung bei sp^3 Hybridisierungen ($\theta_P = 19,5^\circ$) [19]. Für sp^2 hybridisierte Kohlenstoffmaterialien führt ein Winkel über 0° aufgrund der drei Nachbaratome zu einer trigonal pyramidalen Geometrie. Dieser Pyramidalisierungswinkel tritt auch in Röhren aus Graphenschichten auf, die als CNTs bezeichnet werden.

2.2 Carbon Nanotubes

Die bis zu 1 μm langen und 50 nm breiten CNTs bestehen zum Großteil aus Sechsringen. Die Enden der Röhren können je nach Synthesemethode mit Fullerenhalbkugeln verschlossen sein, sodass der hohle Innenraum von außen nicht zugänglich ist. Darüber hinaus kommt es zu Knicken in der Struktur, die durch nicht hexagonale Ringe hervorgerufen werden. Diese Fehler in der Struktur werden als Defekte bezeichnet und in Kapitel 2.2.2 genauer vorgestellt.

Die Eigenschaften von CNTs leiten sich von der Grundstruktur Graphen ab. Die Bindungslänge beträgt unverändert 0,142 nm [20]. Die Bindungen besitzen jedoch bei nicht paralleler Ausrichtung zur Wachstumsrichtung durch die Wölbung der Graphenschicht einen Anteil an sp^3 Hybridisierung. Dies führt zu einer geringeren Überlappung der p-Orbitale (Φ) und zu einer Verringerung der Konjugation [21]. Das resultiert in einem partiellen Radikalcharakter der σ -Bindungselektronen. Diese Tendenz wird durch kleinere Durchmesser und größere Pyramidalisierungswinkel verstärkt (**Abb. 4**). Der Pyramidalisierungswinkel ist definiert als $\theta_p = (\theta_{\sigma\pi} - 90)^\circ$, wobei $\theta_{\sigma\pi}$ der Winkel zwischen dem π -Orbital des konjugierten Atoms und dem σ -Orbital der umgebenden Atome ist [7].

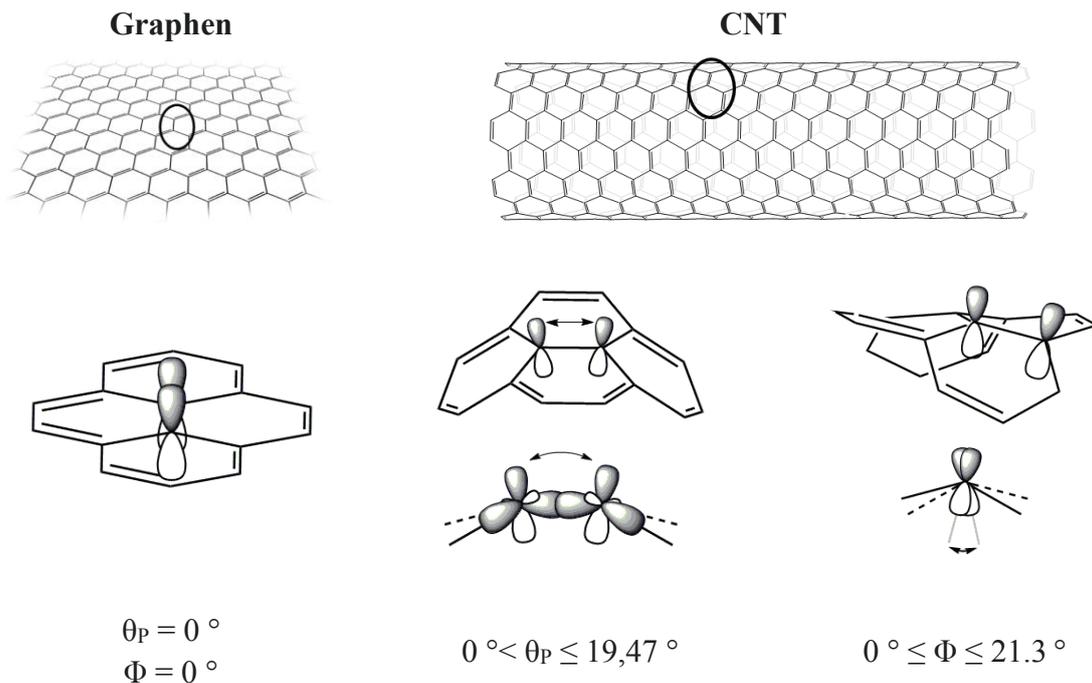


Abb. 4: Darstellung des Pyramidalisierungswinkels (θ_p) und des Abweichungswinkels (Φ) eines bindenden π -Orbitalpaares innerhalb von Graphen und CNTs

Der Durchmesser der CNTs wird durch den Einsatz verschiedener Metallkatalysatoren bei der Synthese bestimmt. Heutzutage werden größere Mengen CNTs üblicherweise durch *Chemical Vapor Deposition* (CVD) hergestellt. Dabei eingesetzte Metallverbindungen (z.B. Ni, Co, Fe, und Mn [22]) ziehen sich zu Metallclustern zusammen und bestimmen aufgrund ihrer Größe den Durchmesser der Röhren. Der Aufbau der Kohlenstoffschicht entsteht durch Zersetzung organischer Precursoren (CO, Methan, Acetylen, Xylol etc.) an den Clustern, die dadurch entweder vom Substrat (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 etc.) abgelöst werden und neue C-Atome

an der Spitze des Nanotubes einbauen oder am Substrat gebunden bleiben und neue Atome an das Ende des CNTs anlagern. In beiden Fällen wird das Wachstum durch Ummantelung der Katalysatoren durch Kohlenstoff beendet. Wurde der Cluster vom Substrat gelöst, bildet sich eine intakte Fullerenhalbkugel um das Metall und verhindert so den Zugang neuer Precursorverbindungen [23].

Durch unterschiedliche Syntheseparameter kann eine Ausbildung von mehreren ineinander befindlichen Röhren entstehen, die nach einem Matroschkasystem aufgebaut sind. Mehrschichtige CNTs werden deshalb als MWCNTs und einschichtige CNTs als *Singlewalled Carbon Nanotubes (SWCNTs)* bezeichnet. Da SWCNTs üblicherweise einen kleineren Durchmesser besitzen, sind diese aufgrund der geringeren Überlagerung der Orbitale thermisch labiler [24]. MWCNTs besitzen ähnlich instabile Röhren im Inneren der Struktur, die jedoch durch die Außenwände mit kleineren Pyramidalisierungswinkeln abgeschirmt sind. Die Schichtabstände in den MWCNTs sind ähnlich zu denen von Graphen, variieren jedoch mit dem Durchmesser. Für 6,7 nm breite CNTs beträgt der Abstand 0,36 nm. Er verkleinert sich bis zu 0,32 nm bei einem Durchmesser von ca. 60 nm und bleibt für größere Durchmesser konstant [24]. Die Wechselwirkung zwischen den Schichten ist durch den entstehenden sp^3 Charakter geschwächt, da die Elektronendichte auf der Außenseite der Schichten erhöht ist. Das resultiert in einer schlechteren Überlappung der p-Orbitale zwischen den Schichten. Durch die erhöhte Elektronendichte an der Außenseite können jedoch stärkere Verbindungen zwischen benachbarten CNTs ausgebildet werden. Dies führt wiederum zu einer starken Agglomeration der CNTs und teilweise zur Ausbildung von CNT-Bündeln [25]. Die Van-der-Waals-Kräfte liegen dabei für in Kontakt stehende CNTs in einem Bereich von $500 \text{ eV } \mu\text{m}^{-1}$ [26].

Die Röhren der SWCNTs und MWCNTs besitzen durch die Orientierung der Sechsringe unterschiedliche Eigenschaften. Üblicherweise treten zwei Grenzfälle auf, bei denen zwei der sechs Bindungen parallel oder senkrecht zur Wachstumsrichtung ausgerichtet sind. Diese beiden Fälle werden als *zigzag* und *armchair* bezeichnet. Zusätzlich treten Zwischenformen auf, die durch den chiralen Vektor \vec{c}_h unterteilt werden. Dieser berechnet sich aus $\vec{c}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$. Für armchair CNTs ist dabei $n = m$ und für zigzag CNTs $m = 0$ (**Abb. 5**). Die Benennung der Orientierung erfolgt durch (n,m)-CNTs. Innerhalb von MWCNTs treten meistens Röhren verschiedener Chiralität auf.

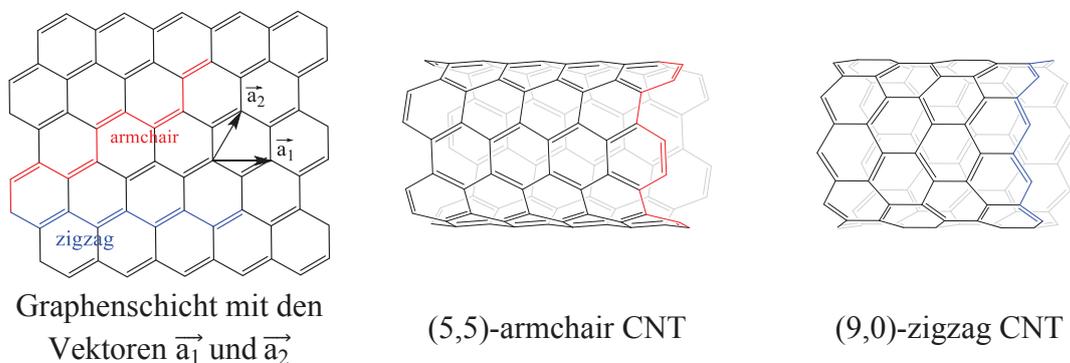


Abb. 5: Darstellung der Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 sowie die Aufrollrichtung für die Grenzfälle armchair (rot) und zigzag (blau) an einer Graphenschicht und innerhalb der CNTs

Armchair CNTs werden aufgrund ihrer Leitfähigkeit ähnlich zu Kupfer als metallisch bezeichnet [27]. Durch andere Orientierungen und Durchmesser entstehen Halbleiter. Eine

genaue Voraussage der Leitfähigkeit aus der Struktur ist jedoch schwierig zu treffen und benötigt experimentelle Untersuchungen. Neben den elektrischen werden auch die chemischen Eigenschaften durch die Ausrichtung der Bindungen beeinflusst. So werden für parallel oder senkrecht zur Wachstumsrichtung verlaufende Bindungen unterschiedliche Energien für die Physisorption und die Ausbildung von Defekten benötigt [28].

Aufgrund des Aufbaus in hexagonalen Ringen umfasst die Elementarzelle nur zwei C-Atome mit den Bindungen zu benachbarten C-Atomen (**Abb. 5**). Innerhalb dieser Zelle liegen ebenfalls die Symmetriepunkte Γ , K und M, wobei sich Γ in der Mitte des Hexagons (Brillouin-Zone) befindet, K die Position des C-Atoms beschreibt und M auf der Mitte der Bindung liegt. Anhand der Symmetriezentren kann beispielsweise die Entstehung der Raman-Banden erklärt werden.

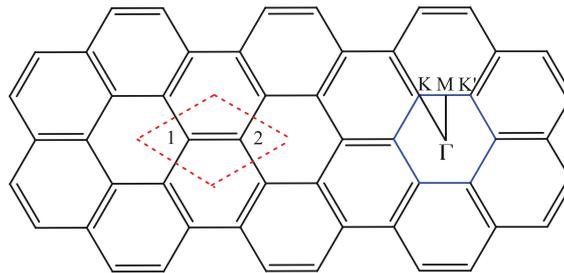


Abb. 6: Darstellung der Elementarzelle (rot) mit den Atomen 1 und 2 sowie die Brillouin-Zone (blau) mit den Symmetriepunkten Γ , K, K' und M für sp^2 hybridisierte Kohlenstoffmaterialien

2.2.1 Kohlenstoffmaterialien als Katalysatoren

In vielen Teilgebieten der heterogenen Katalyse finden Kohlenstoffmaterialien ihre Anwendung. Die hexagonale Grundstruktur (engl. *basal planes*) aus Kohlenstoffatomen ist dabei üblicherweise inaktiv und sorgt primär für die Stabilität. Darüber hinaus besitzen die Kohlenstoffmaterialien eine große Oberfläche, sind chemisch beständig gegenüber Säuren sowie Basen, weisen eine veränderbare Porosität auf und können in ihrer physikalischen Form leicht dem vorgesehenen Prozess angepasst werden. Aus diesen Gründen wurden die Kohlenstoffmaterialien traditionell als Träger in der heterogenen Katalyse verwendet. Dabei wurden hauptsächlich aktive Metallspezies physikalisch oder chemisch auf die Kohlenstoffmaterialien gebunden. Bei einer chemischen Interaktion kommt es zum Ladungstransfer, der die elektronische Struktur sowie die Dispersion des Metalls beeinflusst. Dadurch wird ein Agglomerieren der Metalle verhindert und es wird eine deutlich erhöhte aktive Oberfläche gegenüber ungeträgerten Metallkatalysatoren generiert. Limitiert wird die Einsetzbarkeit der Kohlenstoffmaterialien durch die beginnende Oxidation bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von O_2 und die schwierige Reproduzierbarkeit bei der Synthese und den chemischen Behandlungen [12].

Während der letzten Jahrzehnte wurde die Verwendung der Kohlenstoffmaterialien als Vollkatalysatoren immer gebräuchlicher. Die hexagonale Struktur wirkt dabei hauptsächlich als Anker für aktive Zentren, die häufig aus funktionellen Gruppen mit Heteroatomen wie Stickstoff und Sauerstoff bestehen [29]. Das π -System kann aber auch als Lewis Base Reaktionen unterstützen oder als direktes aktives Zentrum fungieren. Die durch Kohlenstoffmaterialien katalysierten Reaktionen lassen sich in die Gruppen Oxidation - Reduktion, Hydrierung - Dehydrierung, Abbaureaktionen sowie Halogenierung unterteilen.

Seltener werden sie für Isomerisierung, Dehydratation und Polymerisation verwendet. Eine Auflistung einiger Reaktionen mit den entsprechenden aktiven Zentren ist in **Tab. 1** dargestellt [12, 30].

*Tab. 1: Übersicht über die Reaktionen, die durch Kohlenstoffmaterialien katalysiert werden können sowie die Angabe der benötigten aktiven Zentren (*industrielle Anwendung)*

Reaktion	aktive Zentren
Oxidative Dehydrierung von Alkenen	bSFG
Dehydratisierung von Alkoholen	sSFG
Dehydrierung von Alkoholen	Lewis saure und basische Zentren
NO _x Reduktion	sSFG und bSFG
NO Oxidation*	Lewis basische Zentren
SO ₂ Oxidation*	Lewis basische Zentren, Pyridinähnliche N-Zentren
H ₂ S Oxidation*	Lewis basische Zentren
Dehydrohalogenierung	Pyridinähnliche N-Zentren
Phosgenbildung aus CO und Cl ₂ *	Lewis basische Zentren

Bei vielen Reaktionen kann auch durch die Kombination von verschiedenen aktiven Zentren die Selektivität zu spezifischen Produkten gelenkt werden. Bei der Umsetzung von Cyclohexan findet durch hohe Anteile an Carboxylgruppen eine Dehydratisierung zu Cyclohexen statt, sind mehr Phenolgruppen vorhanden, wird die größte Selektivität zu Cyclohexanon beobachtet und Nitrogruppen sowie Chinone unterstützen die Bildung von Cyclohexanol [31].

Im Falle der Oxidationen wird überwiegend O₂ als Oxidationsmittel eingesetzt, der oftmals eine Aktivierung oder Dissoziation für die Reaktion benötigt. Diese Vorgänge können nicht an der reinen Struktur hervorgerufen werden, sondern benötigen reaktivere Stellen auf dem Kohlenstoffgitter. Diese Stellen werden als Defekte bezeichnet.

2.2.2 Defektstellen und Kappen

Theoretisch bestehen CNT-Wände aus reinen Kohlenstoffsechsringen. Doch selbst bei qualitativ hochwertigen SWCNTs wird durchschnittlich ein Defekt pro 4 µm Länge vermutet [32]. Das entspricht einer Defektstelle je 10¹² C-Atome. Als Defekt wird dabei jegliche Abweichung von der eigentlich hexagonalen Struktur bezeichnet. Diese Abweichungen sind aufgrund der veränderten Struktur deutlich reaktiver und sind üblicherweise die Stellen, die zuerst durch Oxidationsmittel umgesetzt werden. In der Literatur werden sie in Leerstellen bzw. Löcher, gedrehte Bindungen (u.a. Stone-Thrower-Wales Defekt), nicht hexagonale Ringe, eingelagerte oder verbrückende Atome zwischen den Schichten und Fragmente unterteilt (**Abb. 7**). Diese können alleinstehend oder in Kombination (u.a. Frenkelpaare) sowie als Teil größerer Strukturveränderungen wie Knicke oder Kappen auftreten.

Die Konzentration von Defekten nach der Herstellung von CNTs ist jedoch gering. Bei einer Temperatur von 1200 °C während der CVD liegt die Konzentration für eine einzelne Leerstellen (engl. *monovacancy*) bei 10⁻³³, für Doppelleerstellen (engl. *divacancy*) bei 10⁻²², für kovalent gebunden Zusatzatome bei 10⁻²⁴ und für Stone-Thrower-Wales Defekte bei 10⁻¹⁵

pro Kohlenstoffatom [33]. Bezieht man diese Konzentration auf ein schmales SWCNT mit 10^6 C-Atome μm^{-1} , stellt man fest, dass nicht alle CNTs Defekte enthalten müssen.

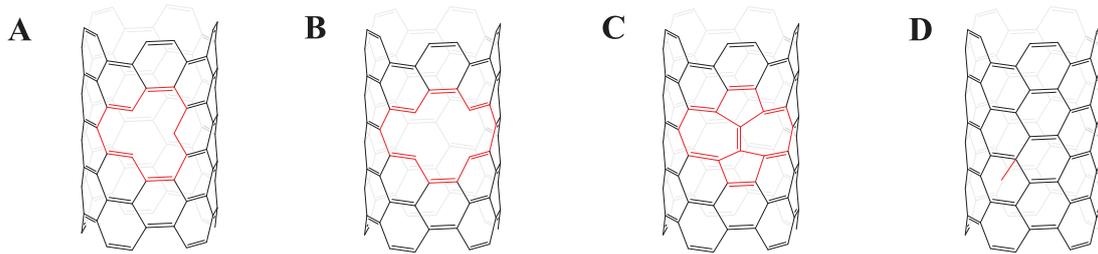


Abb. 7: Frontansicht eines (9,9)-SWCNT mit (A) einer Leerstelle, (B) einer Doppelleerstelle, (C) einem Stone-Thrower-Wales Defekt und (D) einem zusätzlichen Atom (Strukturänderungen rot markiert)

Für eine gezielte Einführung von neuen Defekten werden vor allem Elektronen- und Photonenbestrahlung sowie Plasmaverfahren eingesetzt [34, 35]. Unter diesen Behandlungen entstehen vor allem Leerstellen und freie Kohlenstoffatome. Durch die Einbringung neuer Defekte werden die Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien stark verändert. Das Elastizitätsmodul des Graphens nimmt beispielsweise schon durch einen Defektanteil von 2% um 20% ab [36]. Einen ähnlich großen Abbau erfährt die Zugfestigkeit bereits bei einer Defektkonzentration von 0,25%, wobei die thermische Leitfähigkeit dabei sogar um 50% abnimmt. Auch die Form der Defekte ist entscheidend, so haben Risse in Graphenschichten auf makroskopischer Ebene gegenüber Löchern auf atomarer Ebene einen deutlich größeren Einfluss auf die Stabilität [37].

Stone-Thrower-Wales-Defekt

Eine der wichtigsten Defektstrukturen in CNTs sind die Stone-Thrower-Wales-Defekte oder auch kurz Stone-Wales-Defekte. Charakteristisch ist die 90° Drehung einer Bindung des hexagonalen Gitters bzgl. ihres Mittelpunktes. Dabei entsteht ein Dipol durch die Bildung zweier Fünf- und Siebenringpaare (Abb. 7-c) [38, 39]. Stone-Wales-Defekte werden deshalb auch als 5/7/7/5-Defekte bezeichnet. Der Bindungsabstand verringert sich dabei von 0,142 auf 0,132 nm [40]. Dieser topologische Defekt tritt vor allem unter Zugspannung auf und wird als Grund für die hohe Stabilität von Kohlenstoffmaterialien diskutiert [38]. Die Bildungsenergie für diesen Defekt wurde für Graphen mit 480 kJ mol^{-1} [40] und je nach Durchmesser und dem relativen Orientierungswinkel zwischen $480 - 675 \text{ kJ mol}^{-1}$ für SWCNTs [39] berechnet. Aufgrund der umgebenden CNTs-Struktur muss eine Barriere von 530 kJ mol^{-1} überwunden werden, um ein Stone-Wales-Defekt aufzulösen. Somit sind vorhandene Stone-Wales-Defekte bei Raumtemperatur beständig [41].

Solche Ringdefekte beeinflussen neben der mechanischen Stabilität die Reaktivität gegenüber Chemisorptionsprozessen. Bei Stone-Wales-Defekten kann eine Energiesenkung für Wasserstoff um 65 kJ mol^{-1} an der gedrehten Bindung bzgl. der Bindungen außerhalb des Defektes verzeichnet werden. Die Adsorptionsenergie für N_2 sinkt um 206 kJ mol^{-1} [40]. Eine ähnliche Verringerung wäre für O_2 zu erwarten.

Leerstellen

Durch die Bestrahlung von Kohlenstoffmaterialien werden vor allem Leerstellen im Gitter generiert (**Abb. 7-a**). Das dabei herausgeschlagene C-Atom kann anschließend kovalent oder nicht kovalent gebunden werden und verbleibt als zusätzliches Atom außerhalb des Gitters. Dabei wird mehr Energie als bei den Stone-Wales-Defekten benötigt. Die Bildung einer Einfachleerstelle in Graphen benötigt je nach der Kalkulationsmethode 730 - 790 kJ mol⁻¹ [42, 43]. Dieser Wert stimmt annähernd mit der in der Praxis beobachteten Energie von 675 ± 50 kJ mol⁻¹ überein [44]. In der Nähe eines Defektes wird die Bildung einer weiteren Leerstelle stark begünstigt, so kann ein Minimum von 290 kJ mol⁻¹ für eine Leerstelle in der Nähe einer anderen erreicht werden [45]. Die direkte Bildung der Doppelleerstelle liegt ca. 96 kJ mol⁻¹ über der Energie der Einfachleerstelle [42]. Auch bei größeren Löchern steigt die Bildungsenergie langsam an, sodass die Generierung von Einfachleerstellen stets bevorzugt ist [46].

Für CNTs kommt es aufgrund der winkelinduzierten Spannung zu geringeren Bildungsenergien [47]. In einem armchair SWCNT werden 430 - 530 kJ mol⁻¹ für eine Einfachleerstelle benötigt [48]. Die Energie steigt mit zunehmenden Radius der CNTs an, bis sie bei den Werten für Graphen ihr Maximum erreicht [49].

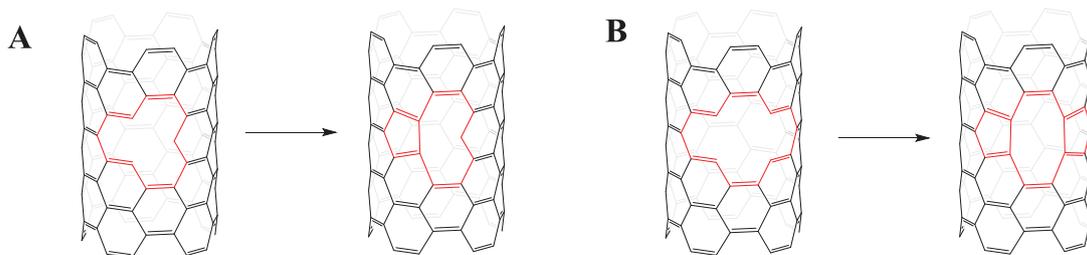


Abb. 8: Umwandlung der Leerstellen zu Ringstrukturen mit geringerer Spannung und weniger freien Bindungen für (A) eine Einfachleerstelle und (B) eine Doppelleerstelle am Beispiel eines (9,9)-SWCNT

Die bei der Eliminierung eines C-Atoms entstehenden drei freien Bindungen sind so reaktiv, dass es spontan zu einer Jahn-Teller-Verzerrung kommt. Dabei werden zwei der freien Bindungen verbunden und es entsteht ein Fünfring mit einer verlängerten Bindung von 0,21 nm [15, 50]. Darüber hinaus bleibt eine freie Bindung an einem C-Atom zurück. Die beiden anderen Bindungen dieses Atoms erfahren eine Stauchung auf 0,13 nm. Die entstehende Struktur wird als 5 + 1DB (DB = *dangling bond*) bezeichnet (**Abb. 8-a**) [51]. Sie ist geometrisch bevorzugt und führt zu einem Energiegewinn von 20 kJ mol⁻¹ [15, 52]. Im Falle einer Doppelleerstelle wird eine Umformung zur 5-8-5-Struktur ohne eine freie Bindung erhalten (**Abb. 8-b**) [34]. Diese kann sich weiter zu einem 555-777 und einem 5555-6-7777 Defekt durch Stone-Wales-Bindungsrotation umwandeln [53]. Der Energiegewinn liegt bei 60 - 96 kJ mol⁻¹ [46]. Für die Optimierung der Struktur durch Bindungsdrehung muss eine Barriere von 480 - 580 kJ mol⁻¹ überwunden werden. Die entsprechende Energie ist bei der Generierung der Leerstellen vorhanden [48, 54].

Die Generierung größerer Defekte erfolgt meist durch die Wanderung von einer Leerstelle und anschließender Agglomeration bei räumlicher Nähe zu einer Doppelleerstelle und größeren Löchern [45]. Die Energie für die Wanderung liegt je nach Kalkulationsmethode zwischen 86 und 164 kJ mol⁻¹ [42, 43, 46]. Kleine Durchmesser führen dabei zu höheren

Werten. Bei einem (15,15)-SWCNT wird eine Energie von 96 kJ mol^{-1} benötigt, was bedeutet, dass die Einfachleerstellen schon bei einer Temperatur von $100 - 200 \text{ °C}$ mobil sind. Das kann dazu führen, dass die Defekte zu den Enden der CNTs wandern und dort aufgelöst werden [42]. Größere Defekte benötigen deutlich mehr Energie um sich auf der Struktur der CNTs zu bewegen. Für Doppelleerstellen beträgt der Wert 480 kJ mol^{-1} [46].

Wird ein Mehrschichtsystem betrachtet, wie bei Graphit oder MWCNTs, kann eine Einfachleerstelle Wanderung auch zwischen den benachbarten Schichten erfolgen. Dabei kann ein niedervalentes C-Atom eine Bindung zwischen den Schichten zu Einfachleerstelle ausbilden. Diese Ausbildung benötigt nur eine Energie von 86 kJ mol^{-1} , was bedeutet, dass die Bindung immer dann entstehen kann, wenn Einfachleerstellen mobil sind [55]. Beide Atome, die an der neu gebildeten Bindung beteiligt sind, können dann in eine der Schichten wechseln und somit im Falle von zwei Einfachleerstellen eine der Schichten ausheilen und in der anderen Schicht eine Doppelleerstelle generieren, die nach Umformung zum 5-8-5 Defekt keine freie Bindung mehr besitzt.

Ein Ausheilen der Leerstellen innerhalb einer Schicht des MWCNTs ist thermisch erst ab 1800 °C durch komplexe Umformung zu beobachten [56]. Bei kleinen Durchmessern der Röhren setzt die Umstrukturierung schon bei niedrigeren Temperaturen ein [46]. Dieses Ausheilen ist nur unter Vakuum oder Schutzgas möglich, da die Leerstellen sehr reaktiv sind. In Gegenwart von Sauerstoff kommt es spontan zur exothermen Dissoziation des Sauerstoffmoleküls und zur barrierefreien Chemisorption an die Defektstellen [50].

Kohlenstoff außerhalb des hexagonalen Gitters und Frenkel-Paare

Bei der Herauslösung eines C-Atoms aus der hexagonalen Struktur kann dieses als zusätzliches Atom (engl. *adatom*) kovalent oder nicht kovalent auf der Schicht angelagert oder in Falle von CNTs innerhalb der Röhre eingebunden werden. Die Ausbildung von kovalenten Bindungen mit einer Länge von $0,19 \text{ nm}$ benötigt eine Adsorptionsenergie von ca. 192 kJ mol^{-1} [57]. Trotz der Bindung können die C-Atome mit einer geringen Barriere von 40 kJ mol^{-1} auf dem Gitter wandern. Wird keine Bindung ausgebildet, erfolgt die Wanderung schon bei 10 kJ mol^{-1} auf einer Kohlenstoffschicht [44]. Innerhalb der Röhre kann sich ein freies C-Atom bei einer Energie von $0,25 \text{ eV}$ bewegen [58].

Für die Verbindung zweier Kohlenstoffschichten mit einem C-Atom werden ziemlich hohe Bildungsenergien von $590 - 655 \text{ kJ mol}^{-1}$ für reine hexagonale Gitter benötigt [15]. Jedoch sinkt diese Energie deutlich in der Umgebung von Defekten. Für eine Verbindung zwischen einem Stone-Wales-Defekt und einer anderen Graphenschicht werden nur 365 kJ mol^{-1} gebraucht [45]. Deshalb bewegen sich zusätzliche Atome zwischen den Schichten meist so lange, bis eine Kombination aus verbrückenden Atom und Leerstelle entsteht. Diese Struktur wird als Frenkel-Paar bezeichnet [43, 52].

Knicke und Kappen

In der Gesamtstruktur der CNTs können Stellen auftreten, die aus mehreren nicht hexagonalen Ringstrukturen bestehen. Das tritt vor allem bei Knicken und Kappen auf. Primär werden dabei Fünf- und Siebenringe gebildet, um die sonst gerade Röhre zu verformen. Diese Verzerrungen in der Struktur sorgen für schwächere Bindungsenergien aufgrund der veränderten Ringstruktur und des erhöhten Pyramidalisierungswinkels [21, 59].

Bei Knicken in der Struktur werden dabei Siebenringe auf der verkürzten bzw. Innenseite der Röhre und Fünfringen auf der verlängerten Seite gebildet. Somit kommen beide Ringstrukturen in gleicher Anzahl vor. Die Entstehung von Knicken tritt dabei entweder direkt bei der Synthese oder durch spätere mechanische Belastung auf.

Die Kappen der CNTs bestehen aus Fullerenhalbkugeln, die ausschließlich aus Fünf- und Sechsringen bestehen. Da die Konzentration an Fünfringen mit ca. 30% an dieser Abweichung der eigentlichen Struktur hoch ist, werden die Kappen als primäre Angriffsstellen für Oxidationen beschrieben [60].

Fragmente

Kleine abgespaltene Wandabschnitte können auf der Oberfläche der CNTs über starke Van-der-Waals-Kräfte und π - π -Stacking angebunden werden [61]. Diese Fragmente bestehen aus wenigen Sechsringen und besitzen eine Masse zwischen 200 und 800 g mol⁻¹ [62]. Die C-Atome am Rand der Fragmente sind üblicherweise mit SFG gesättigt. Ein Ablösen dieser Fragmente ist durch Deprotonierung der Gruppen mit Natronlauge möglich (**Abb. 9**). Die Behandlung erhöht die Löslichkeit und überwindet so das π - π -Stacking zu der CNT-Wand. Hanelt et al. [63] berichten neben physisorbierten auch von chemisorbierten Fragmenten, die über Estergruppen an bzw. innerhalb der CNT-Wand gebunden sind. Dementsprechend kann über eine Behandlung mit basischen Lösungen auch die Wand der CNTs zerstört werden.

Im Vergleich von SWCNTs und MWCNTs konnte gezeigt werden, dass MWCNTs aufgrund ihres größeren Radius und damit der geringeren Biegung der Graphenschichten eine höhere Stabilität gegenüber der Generierung von Fragmenten aufweisen. Deshalb können bei MWCNTs größere Funktionalisierungsgrade auf den CNTs durch Oxidation erreicht werden, bevor die Außenwand in Fragmente zerfällt.

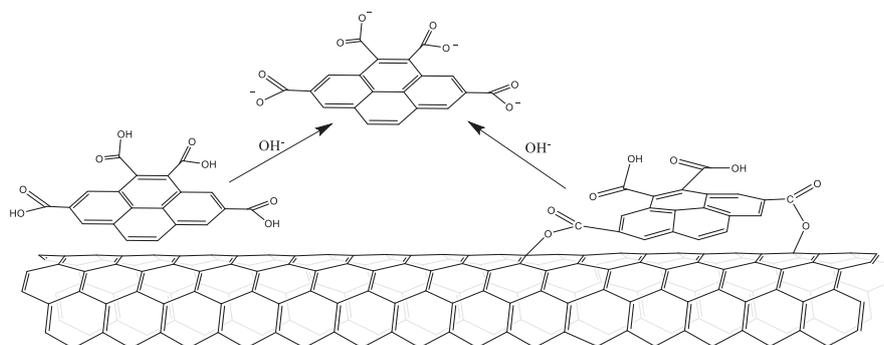


Abb. 9: Darstellung der physisorbierten und chemisorbierten CNT-Fragmente auf einer CNT-Außenwand sowie die Ablösung durch Deprotonierung der Carboxylgruppen bzw. Spaltung der Estergruppen durch basische Lösung

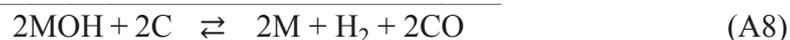
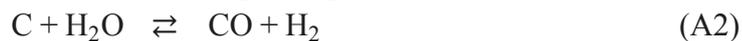
2.2.3 Aktivierung

Die Überführung eines Stoffs in einen Zustand, der ihn in physikalischer oder chemischer Weise für eine Reaktion oder Verwendung verbessert, wird als Aktivierung bezeichnet. Dabei kann sich die Verbesserung auf verschiedene Eigenschaften beziehen. Für Kohlenstoffmaterialien wird der Begriff der Aktivierung für die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens oder auch die Modifizierung der Oberfläche durch kovalente oder nicht kovalente Bindungen verwendet. Innerhalb dieser Arbeit soll die

Aktivierung vor allem für die Modifizierung der Porenstruktur und die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche stehen.

Seit 1978 werden Aktivierungsverfahren für Kohlenstoffmaterialien verwendet, um unter anderem kommerzielle Adsorber wie ACs, AX21 and Maxsorb herzustellen. Dabei werden vor allem fossile Kohlenstoffquellen wie Koks und Kohle benutzt [64]. Darüber hinaus kommen auch Lignocellulose [65], Klärschlamm [66] und Holz [67] zum Einsatz. Der erste Schritt bei diesen Materialien ist die Verkokung zum Kohlenstoff, an den sich die physikalische oder chemische Aktivierung anschließt [65]. Beim physikalischen Prozess werden geeignete Vergasungsmittel wie O₂, CO₂ und Wasserdampf im Temperaturbereich von 600 - 1200 °C eingesetzt, um die gewünschte Porosität auszubilden [68]. Die Ausbeuten bei diesem Prozess sind jedoch meist gering und liegen teilweise unter 10%. Deshalb erlangt die chemische Aktivierung immer größere Bedeutung. Diese erreicht üblicherweise Ausbeuten von über 50%, kann sogar in einem Schritt vollzogen werden, lässt spezifischere Einstellung der Porosität zu und findet bei geringeren Temperaturen statt [65, 69]. Nachteilig sind dabei der benötigte Waschschritt nach der Aktivierung und die kostenintensiveren Reagenzien [67, 70]. Die üblichen Aktivierungsmaterialien für die chemische Aktivierung sind KOH, K₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃, AlCl₃, ZnCl₂, MgCl₂, H₂SO₄ und H₃PO₄ [66, 71]. Aktuell besitzen die Alkalimetallhydroxide und ZnCl₂ die größte Bedeutung, wobei ZnCl₂ bei höheren Temperaturen zur Zerstörung der Kohlenstoffstruktur führen kann und die Metallhydroxide größere spezifische Oberflächen generieren [71].

Bei der Aktivierung mit KOH und NaOH wird unter Schutzgasatmosphäre das Kohlenstoffmaterial mit der Aktivierungsreagenz erhitzt, wobei es zu fest-fest oder fest-flüssig Reaktion der Edukte kommt. Dabei werden CO, CO₂, H₂O und H₂ als gasförmige Produkte gebildet [10, 64]. Durch die Untersuchung der Produkte konnten folgende Teilreaktionen (*Gl. A1-8*) postuliert werden [10, 68].



Der eigentlich chemische Anteil der Reaktion ist das Ätzen der Struktur durch die Redoxreaktion zwischen den entstehenden Metallverbindungen und dem Kohlenstoff (*Gl. A6, A7*). Diese Reaktionen sind für die Ausbildung der Porosität verantwortlich. Die Generierung von H₂O und CO (*Gl. A1, A2*) führt zur Ausdehnung des Porensystems durch Vergasung des Kohlenstoffs, was als physikalische Aktivierung bezeichnet wird und somit immer Teil der chemischen Aktivierung ist [68]. Für Zersetzung der entstehenden Metallcarbonate und Metalloxide werden Unterschiede für Na und K gefunden. Die Reaktionen (*Gl. A6, A7*) sind für K ab 630 °C thermodynamisch möglich, wohingegen für Na 730 °C benötigt werden [65]. Die Bildung der Metalle führen vor allem bei Graphen zur Einschiebung des Metalls zwischen die Kohlenstoffschichten [72]. Die Schichtabstände für

CNTs werden dadurch von 0,35 nm auf 0,4 nm expandiert [9]. Ein denkbarer Mechanismus der chemischen Aktivierung an CNTs durch KOH ist in **Abb. 10** gezeigt.

Struktur und Eigenschaften der verwendeten CNTs nehmen ebenfalls Einfluss auf die Aktivierung. Grundsätzlich wird das Ätzen durch Defekte in der Struktur begünstigt und ermöglicht erst die Einlagerung der Metalle. Aber auch das Vorhandensein von Sauerstoffgruppen kann über Intermediate wie C-O-K Einfluss auf die Aktivierung haben. Diese Intermediate reagieren anschließend mit weiterem Kohlenstoff zu K_2O und K_2CO_3 [73].

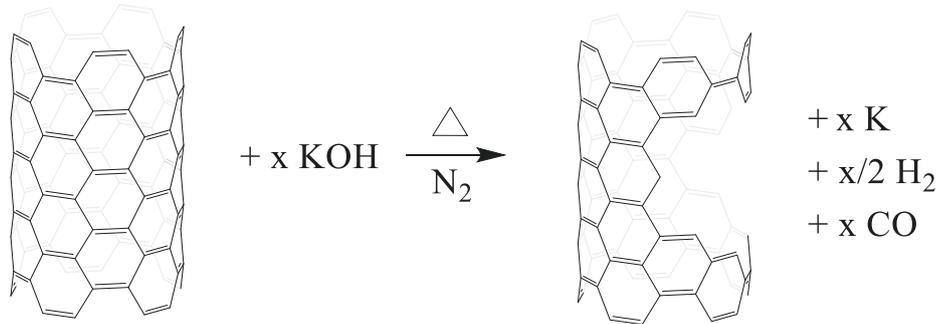


Abb. 10: Reaktionsschema der chemischen Aktivierung mit KOH sowie die Darstellung einer möglichen Strukturveränderung eines (9,9)-SWCNT

Die Größe der generierten spezifischen Oberfläche und die Porosität können durch verschiedene Parameter variiert werden. Die Zusammensetzung der KOH:CNT-Mischung besitzt dabei den größten Einfluss [74]. Verhältnisse zwischen 1:1 [75, 76] bis zu 15:1 [9] wurden untersucht. Als bestes Verhältnis wurde 4:1 [8, 74] bestimmt, wobei das Porenvolumen bei etwas geringeren Verhältnissen und die spezifische Oberfläche bei etwas größeren Verhältnissen maximiert werden [77]. Die Temperatur während der Aktivierung hat bzgl. des Mechanismus und der dabei ablaufenden Prozesse einen erheblichen Einfluss. Mit steigender Temperatur während des Prozesses erhält man eine monoton steigende spezifische Oberfläche und ein vergrößertes Porenvolumen bei deutlich abnehmenden Ausbeuten [9]. Ausschlaggebend für diesen Effekt ist die Aufheizphase, da sich beim Erreichen der Maximaltemperatur schon ein Großteil der Porenstruktur ausgebildet hat [65, 74]. Die bei der Aktivierung eingesetzten Trägergase und Trägergasströme beeinflussen den Prozess durch Austragung der Produkte wie beispielsweise H_2 und die entstehenden Metalle, die bei hohen Temperaturen in die Gasphase übergehen. Je mehr dieser Produkte ausgetragen werden, umso größer ist die erhaltene spezifische Oberfläche. Dieser Effekt wird durch Trägergase mit größeren Molmassen noch verstärkt [8].

Durch die Aktivierung kann die spezifische Oberfläche verdoppelt bis verfünffacht werden. Das Grundmaterial spielt dabei die größte Rolle. Für CNTs zeigen sich bei der Verwendung von unterschiedlichen CVD-Katalysatoren erhebliche Unterschiede. Wurden die CNTs mit einem Cobaltkatalysator auf SiO_2 oder MgO als Trägermaterial hergestellt wurden, konnte eine Vergrößerung von $430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $1035 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $885 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit den gleichen Reaktionsbedingungen erhalten werden [72]. Limitiert ist die Vergrößerung durch die kalkulierte maximale Oberfläche von $2965 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ einer einzelnen Graphenschicht [78]. Durch Anordnung zu MWCNTs und den geringen Schichtabständen von 0,35 nm wird die mögliche spezifische Oberfläche stark verringert.

Die Vergrößerung der MWCNT-Oberfläche durch Aktivierung mit KOH wird auf verschiedene Effekte zurückgeführt. Einige Autoren beschreiben die Öffnung der Röhren und damit eine Vergrößerung des Mesoporenvolumens durch den Zugang zum Zentrum der Röhren [69, 79]. Diese Zunahme tritt bei niedrigeren Temperaturen als die Zunahme des Mikroporenvolumens auf, die durch die Ätzung der CNT-Wand hervorgerufen wird [9]. Dabei vergrößert KOH die spezifische Oberfläche effektiver als NaOH oder die physikalische Aktivierung mit CO₂ [80, 81].

2.2.4 Oxidation

Um die aktiven Zentren für die ODEB bereitzustellen, ist eine Generierung von SFG auf den CNTs notwendig. Die Übertragung von Sauerstoff auf ein Substrat wird Oxygenierung genannt. Da in der Literatur für Kohlenstoffmaterialien mit dem Begriff Oxidation grundlegend eine Einbringung von SFG gemeint ist, wird auch hier dieser Begriff dafür verwendet und meint nicht ausschließlich die Elektronenabgabe der Kohlenstoffatome.

Die Oxidation von CNTs ist eine von vielen Möglichkeiten CNTs chemisch zu modifizieren. Dabei fungieren die direkt eingebrachten funktionellen Gruppen meist als Anker für weitere Reaktionen. Für die kovalente Funktionalisierungen kommen vor allem Reaktionen wie die Oxidation, Fluorierung, Birch Reduktion, Addition von Radikalen und Carbenen in Frage. Neben den kovalenten können auch nicht kovalente Funktionalisierungen durchgeführt werden, die beispielsweise auf π - π -Stacking oder Hydrophobie beruhen [82]. Durch das Einbringen von SFG ist eine Modifizierung der makroskopischen Eigenschaften von CNTs möglich. So wird vor allem die Dispersionsfähigkeit in verschiedenen Lösungen, die Benetzbarkeit, die Mischbarkeit mit Polymeren, die elektrische Leitfähigkeit und die Kapazität verändert [83].

Durch die Oxidation werden verschiedene SFGs in die hexagonale Struktur eingebracht. Eine Übersicht über die möglichen Gruppen ist in **Abb. 11** gezeigt. Diese können nach ihrer Azidität in saure, neutrale und basische SFG eingeteilt werden (**sSFG**, **nSFG** und **bSFG**) [12, 84]. Dabei kann es durch die chemische Umgebung auch zu Überlagerungen kommen. Ketogruppen sind z.B. teilweise neutral und basisch, wobei sie in dieser Arbeit durch ihre Bedeutung für die ODEB vor allem den bSFG zugeordnet werden.

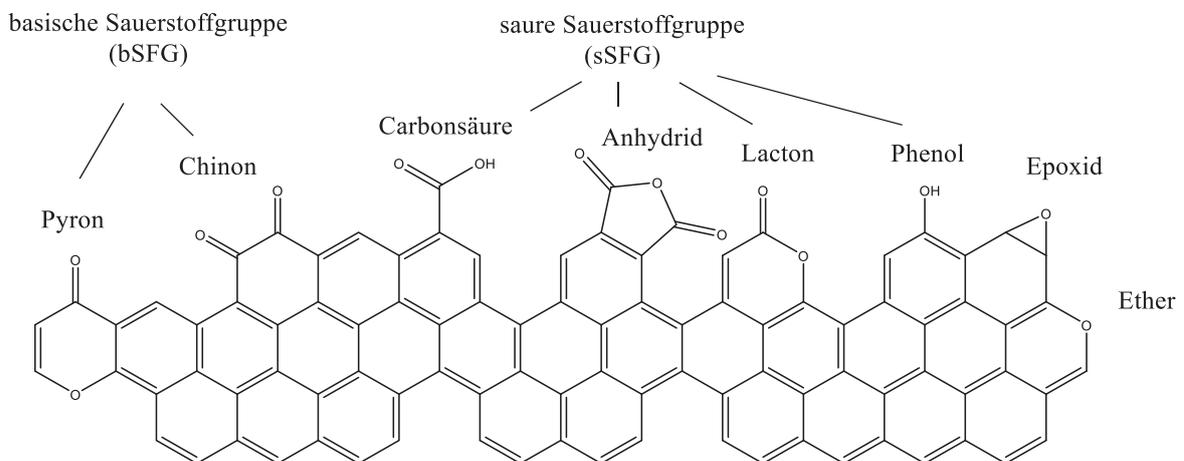


Abb. 11: Darstellung der spezifischen SFG an einem Ausschnitt eines sp^2 hybridisierten Kohlenstoffmaterialien und Zuordnung der Gruppen zu bSFG und sSFG

Besonders durch ihre Elektronendonator- bzw. Elektronenakzeptoreigenschaften beeinflussen die bSFG das Kohlenstoffmaterialien auf unterschiedliche Art und Weise. Den hauptsächlich Einfluss auf die Änderung der physikalischen Eigenschaften hat der Wechsel von der sp^2 zur sp^3 Hybridisierung, wodurch die C-C Bindung geschwächt wird. Demzufolge kommt es zur Verringerung des Elastizitäts- sowie des Schermoduls unabhängig von der Molmasse bzw. den chemischen Eigenschaften der funktionellen Gruppe [85]. Bei Graphen wurde beispielsweise bei einem Funktionalisierungsgrad von 15% ein Verlust von 33% des Elastizitätsmoduls festgestellt.

Im Vergleich verschiedener Oxidationsverfahren hat sich gezeigt, dass vor allem bei milden Oxidationsmethoden die Konzentration an C-OH und C=O erhöht ist und das von stärkeren Oxidationsmitteln mehr COOH Gruppen gebildet werden [32]. Für eine selektive Bildung von SFG ist daher die Wahl des Oxidationsmittels entscheidend. Eine Übersicht einiger Oxidationen ist in **Abb. 12** dargestellt.

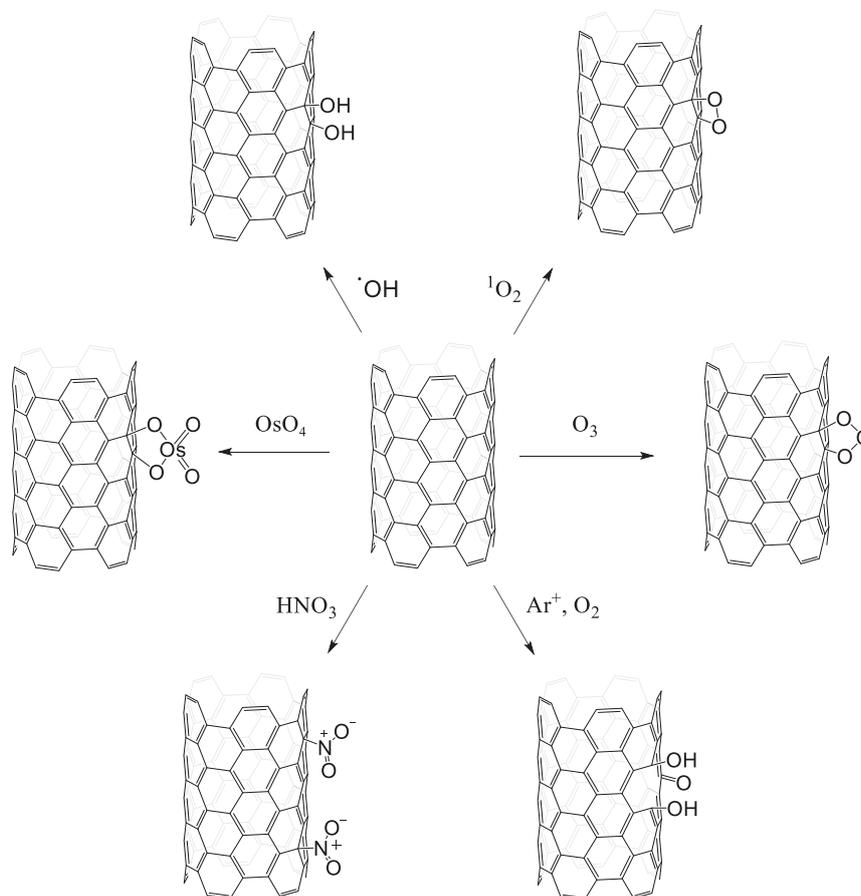


Abb. 12: Übersicht über den ersten Reaktionsschritt bei der Oxidation mit verschiedenen Oxidationsmitteln an der Wand eines (9,9)-SWCNT

Die Bindungslängen und Bindungsenergien der entstehenden SFG auf dem Kohlenstoffmaterialien unterscheiden sich wenig in Bezug auf SFG an aromatischen Verbindungen. In der C-OH Gruppe hat die O-H Bindung eine Länge von 0,097 nm und die C-O Bindung eine Länge von 0,137 nm auf SWCNTs, was den Bindungslängen in Phenol entspricht [86]. Für die COOH Gruppe betragen die Werte für C=O, C-O und O-H 0,122 nm, 0,136 nm und 0,097 nm.

Durch das Hinzufügen von SFG wird die Oberfläche der CNTs um ca. 0,1 - 0,3 nm angeraut. Der genaue Abstand der einzelnen SFG ist in **Abb. 13** gezeigt [87]. Diese Abstände können vor allem Einfluss auf die Zugänglichkeit von Poren in der CNT-Struktur haben. Da bei der Reaktion am hexagonalen Gitter die reagierten C-Atome durch die sp^3 Hybridisierung aus der Ebene herausgehoben werden, kommt es zu einem weiteren Aufrauen der CNTs [85].

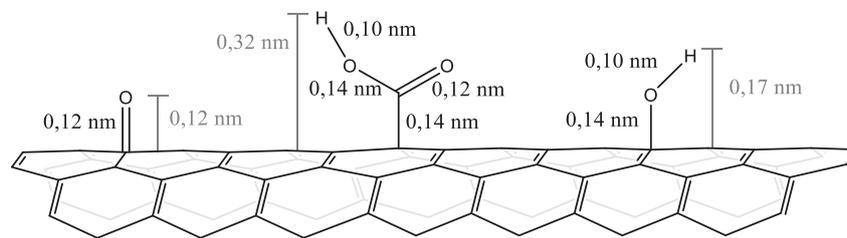


Abb. 13: Entstehende Rauigkeit der Kohlenstoffoberfläche durch SFG (grau) und Bindungslängen innerhalb der SFG (schwarz)

Die eingebrachten SFG können sich über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren. Diese Verbindungen führen dadurch trotz hydrophilem Charakter zu einer stärkeren Agglomeration der CNTs. Ebenfalls können CNT-Fragmente so zusätzlich zu den π - π - und Van-der-Waals-Wechselwirkungen stärker an die CNTs gebunden werden [88].

Die Bildung von Fragmenten ist ein Teil der strukturellen Änderung von MWCNTs, die während der Oxidation auftritt (**Abb. 14**) [89]. Aufgrund der geringeren Stabilität werden zuerst die Defekte und Kappen oxidiert. Dadurch werden verschlossene CNTs geöffnet, aber die defektfreie Wandstruktur bleibt bei schwachen Oxidationsmitteln erhalten. Sind die Oxidationsmittel stark genug die hexagonale Struktur aufzubrechen, entsteht ein Aufrauen der äußeren Wand und eine Ausbildung von Fragmenten bzw. amorphem Kohlenstoff. Da amorpher Kohlenstoff durch den hohen Anteil an sp^3 hybridisierten Bindungen leichter zu oxidieren ist, wird dieser abgebaut und es kommt demzufolge zu einem Ausdünnen des CNTs durch Mineralisieren der äußeren Wand. Dieser Vorgang setzt sich bis zum kompletten Abbau des CNTs fort. Alle bei der Oxidation entstehenden Fragmente sowie Löcher in der CNT-Struktur sind dabei mit SFGs umgeben, die in **Abb. 14** der Anschaulichkeit halber nicht dargestellt sind.

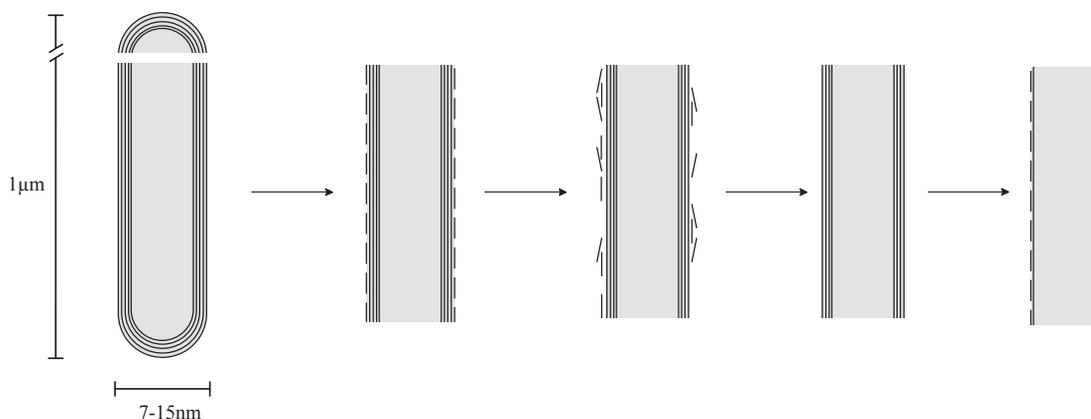


Abb. 14: Strukturelle Veränderung eines MWCNTs während einer oxidativen Behandlung

Nach der Öffnung der CNTs werden die freien, nichtterminierten Enden neben den Defekten zur bevorzugten Oxidationsstelle. Das führt bei längeren Behandlungen zum Kürzen der

CNTs [90]. Durch das Kürzen und die strukturellen Veränderungen auf der Oberfläche werden stets neue Defekte bzw. neue Angriffsstellen für die Oxidationsmittel freigelegt. Aufgrund der höheren Reaktivität von Defektstellen kommt es zu einem Agglomerieren von Sauerstoffgruppen auf den CNTs. Dabei wird jedoch nicht das nicht konjugierte Nachbarkohlenstoffatom neben einer SFG angegriffen, sondern eines der anderen naheliegenden C-Atome [91]. Da so mehrere Bindungen in relativer Nähe gebrochen werden, kommt es schnell zu Abspaltung kleinerer Wandfragmente und so zur Zerstörung der Gesamtstruktur. Zhou et al. [92] berichten von Entwicklungen einzelner Punktdefekte bis zum Abbrechen einzelner CNT-Abschnitte durch Säurebehandlung. Dabei vergrößert sich der Punktdefekt bis zu einer Kerbe, die um das CNT herum reicht. Treten mehrere kreisrunde Defekte auf der Außenschicht auf, kann es zum Abrollen einzelner Bereiche der Außenschicht und zum Fragmentieren des CNTs kommen.

Die Reaktivität der CNT-Wände wird vor allem durch den Pyramidalisierungswinkel θ_p bestimmt. Je größer der Winkel ist, umso leichter kann die Oxidation stattfinden. Deshalb können CNTs auch besser oxidiert werden als reine Graphenschichten. Der maximale Funktionalisierungsgrad für CNTs liegt aufgrund der Anordnung der Graphenschichten bei ca. 8% [93]. Üblicherweise ist der Winkel θ_p auch dafür verantwortlich, dass SWCNTs eine geringere Oxidationsresistenz als MWCNTs aufweisen, da die äußeren Wände bei MWCNTs meist deutlich größere Durchmesser besitzen als die SWCNTs. Trotz geöffneter Kappen findet die Oxidation der Röhren meist an der Außenseite statt. Die Oxidation der Röhreninnenseite wurde noch nicht beobachtet und für das Diffundieren des Oxidationsmittels zwischen die Wände ist zu der Wandabstand zu gering [94].

2.2.4.1 Oxidierende Säuren

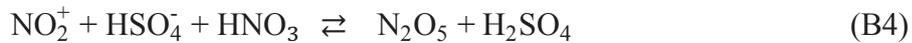
Die am häufigsten eingesetzte Methode zur Oxidation von Kohlenstoffmaterialien ist die Verwendung von oxidierenden Säuren in der Flüssigphase. Die Säuren werden dabei einzeln, in Kombinationen miteinander oder in Verbindung mit anderen Hilfssubstanzen verwendet. Gebräuchlich sind beispielsweise Mischungen aus H_2SO_4 und HNO_3 oder die Piranha Lösung ($H_2SO_4 + H_2O_2$) [95, 96]. Für hohe Funktionalisierungsgrade werden die Säurebehandlungen unter Rückfluss und teilweise erhöhtem Druck in Autoklaven durchgeführt [97, 98].

Die Wirksamkeit der Oxidation ist für Kohlenstoffmaterialien unabhängig von der Säurestärke. Shin et al. [99] zeigten, dass sehr starke Säuren wie CF_3SO_3H mit einem pK_S -Wert von -15,9 die Kohlenstoffschichten nicht beschädigen konnten, wohingegen HNO_3 ($pK_S = -1,5$) zur kompletten Zerstörung der geordneten Struktur fähig war. Die Natur der Säure und damit verbunden der Oxidationsmechanismus bestimmen vielmehr die Oxidationsfähigkeit für Kohlenstoffmaterialien.

Entgegen anderer Oxidationsmittel führen oxidierende Säuren zu sehr hohen Anteilen an COOH und anderen sSFGs. Diese steigen mit der Konzentration der Säuren und der Reaktionszeit an [100]. Bzgl. der bSFG und nSFG wurden verschiedene Ergebnisse aus der Praxis publiziert. In [100] bleibt die Konzentration für C-OH und C=O relative konstant und niedrig, in [101] wird ein schneller Abbau von C=O und in [102] ein Aufbau von C-OH beschrieben. Es lässt sich daraus erkennen, dass der Einfluss der Säure stark von den Eigenschaften des Materials abhängt. Likodimos et al. [97] konnten zeigen, dass das Verhältnis von bSFG zu sSFG für MWCNTs größer ist als für SWCNTs. Experimentell

konnte festgestellt werden, dass C-OH und C=O intermediäre Verbindungen zu sein scheinen und sich im weiteren Verlauf zu COOH umsetzen [98]. Darüber hinaus wurden geringe Anteile an Stickstoff auf den CNTs mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen, was Rückschlüsse auf Chemisorption von Stickstoffoxiden während der Reaktion zulässt [103].

Mittels Arrheniusplot wurde die Temperaturabhängigkeit der Bildung von COOH mit HNO₃ näher untersucht [83]. Drei Bereiche zeichneten sich dabei ab. Es wurde postuliert, dass bei niedriger Temperatur bis 50 °C eine barrierefreie Oxidation von Defektstrukturen wie Leerstellen auftritt, bis 100 °C Defekte geringerer Reaktivität wie Fünf- und Siebenringe carboxyliert und erst bei Temperaturen oberhalb von 100 °C die CNT-Wände angegriffen werden. Die Generierung von COOH erfolgt dabei schrittweise und unterscheidet sich hinsichtlich der Struktur der CNTs aber auch bezüglich der verwendeten Säurekonzentration bzw. -zusammensetzung. Als reaktive Spezies treten bei den verschiedenen Mechanismen NO₂⁺ oder NO₃⁻ als Ionen und NO₂ als Radikal auf. NO₂⁺ bildet sich in Salpetersäure durch Entwässerung (*Gl. B1-2*), die durch Schwefelsäure noch verstärkt werden kann (*Gl. B3-4*). Ein Optimum für die Bildung von NO₂⁺ wird bei einem Verhältnis von HNO₃:H₂SO₄ 1:3 erreicht [104].



Die Bildung der Stickstoffoxide kann durch Gegenwart von Kohlenstoffmaterialien noch katalysiert werden. Dies erfolgt bevorzugt an Leerstellen, deren freie Bindungen mit Wasserstoff oder C-OH gesättigt werden. Bei der direkten Interaktion von NO₃⁻ mit der reinen CNT-Struktur muss eine Barriere bis zu 62 kJ mol⁻¹ für die Chemisorption überwunden werden [105]. Der Wert verringert sich für kleinere Durchmesser der CNTs.

NO₂ als Molekül mit radikalischem Charakter kann ebenfalls chemisorbieren und eine NO₂-Gruppe an ein C-Atom anbinden [106]. Anschließend kann mit Nucleophilen wie H₂O bei niedriger Temperatur C-OH oder bei höheren Temperaturen durch Weiteroxidation COOH generiert werden.

Für die Reaktion von Defektstrukturen konnten Gerber et al. [83] den Mechanismus der Oxidation aufzeigen. Sie untersuchten mit Molekularkalkulationen die Reaktion von HNO₃ an 5 + 1DB-Defekten (*Abb. 15*). Im ersten Reaktionsschritt entsteht dabei ein Keton durch Reaktion der freien Bindung mit NO₂⁺ oder NO₃⁻. Diese Reaktionen finden exotherm ohne eine Barriere statt. Für NO₂⁺ werden dabei 180 kJ mol⁻¹ und für NO₃⁻ 143 kJ mol⁻¹ frei. Das entstandene Keton wird ebenfalls barrierefrei durch Protonen hydriert. Mit einem zweiten NO₃⁻ kommt es zur Bildung eines Nitro-Hemiketals am C-Atom mit der ursprünglichen freien Bindung. Die anschließende Dissoziation der Nitratgruppe benötigt eine Aktivierung von 117 kJ mol⁻¹ um COOH zu bilden. Dabei verbinden sich die benachbarten C-Atome zu einem Fünfring und die Carboxylgruppe ragt aus der Gitterebene heraus. In der Gitterebene bleibt eine typische 5-8-5 Struktur von einer Doppelleerstelle zurück.

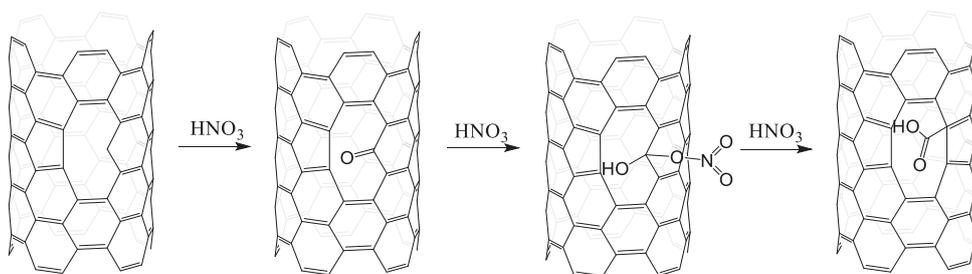


Abb. 15: Reaktionsschema von HNO_3 an einem 5 + 1DB-Defekt eines (9,9)-SWCNT nach [83]

Zusammenfassend zeigen alle Oxidationsmechanismen, dass COOH das stabile Endprodukt bei der Oxidation mit oxidierenden Säuren ist. C-OH und C=O Gruppen treten nur als Intermediate und bei geringen Temperaturen auf.

2.2.4.2 Ozon

O_3 hat sich in vielen Bereichen der Chemie als Oxidationsmittel etabliert. Durch die Fähigkeit bei milden Bedingungen an ungesättigte Verbindungen zu addieren und diese zu oxidieren, wird es vor allem als Oxidationsmittel für Olefine verwendet. Der Mechanismus dieser Reaktion wird als Ozonolyse bezeichnet und wurde ausführlich von R. Criegee untersucht [107].

Im ersten Reaktionsschritt addiert das O_3 als 1,3 dipolares Molekül via [3 + 2] Cycloaddition an die Doppelbindung und bildet das Primärozonid (**POZ**) (bzw. Mol-Ozonid oder 1,2,3-Trioxolan) aus. Durch die Ringspannung und das Bestreben benachbarter O-Atome eine nichtebene Lage einzunehmen, zerfällt das POZ zu einem Keton und einem Carbonyloxid als zwitterionische Verbindung. Durch erneuten Ringschluss kommt es zur Bildung des Sekundärozonids (**SOZ**) (bzw. 1,2,4-Trioxolans). Dieses kann unter reduzierenden Bedingungen zu zwei Ketonen reagieren. Dabei wird die ehemalige Doppelbindung komplett gespalten. Diese als Criegee Mechanismus zusammengefassten Reaktionen werden auch für Fullerene und CNTs erwartet [59].

In der Praxis wird durch die Behandlung von CNTs mit O_3 an CNTs eine große Anzahl an Sauerstoffgruppen generiert. Wird dabei wie bei Olefinen in einem organischen Lösungsmittel bei niedrigen Temperaturen (üblicherweise $-78\text{ }^\circ\text{C}$) gearbeitet, können aus dem SOZ mit verschiedenen Spaltungsreagenzien selektiv SFG erhalten werden. Mit H_2O_2 erhält man erhöhte Anteile an Carboxylgruppen und Estern, mit Dimethylsulfid werden Chinone bevorzugt und bei der Behandlung mit NaBH_4 werden überwiegend Phenole gebildet [108]. Findet die Reaktion bei Raumtemperatur und heterogen ohne Lösungsmittel statt, werden vor allem Ester und Chinone generiert [109]. Die Anzahl an SFG kann durch anschließende H_2O_2 -Behandlung noch erhöht werden [110].

Die Reaktion von O_3 mit Kohlenstoffmaterialien wurde vor allem im Bereich der Fullerene praktisch und theoretisch häufig untersucht. Dabei ermöglicht die bessere Löslichkeit der quasi nulldimensionalen Nanoteilchen eine bessere Analyse der entstehenden Produkte und Intermediate. Über UV-Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie konnten das POZ und entstehende Epoxide sowie Ether praktisch nachgewiesen werden (**Abb. 16**) [111].

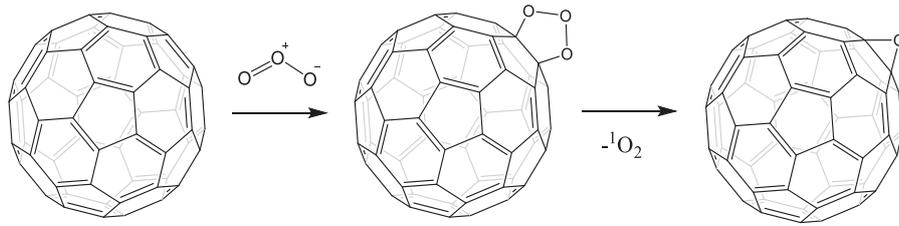


Abb. 16: Reaktionsschema von O_3 an ein C_{60} -Fulleren unter Bildung eines POZ und anschließender Singulettabspaltung zu einem Epoxid

Die Bindung des Ozonmoleküls an die Doppelbindungen zwischen den Sechsringen (6,6) ist energetisch am stärksten bevorzugt und benötigt keine Überwindung einer Aktivierungsbarriere. Der chemisorbierte Zustand (POZ) hat gegenüber den Reaktanten einen Energiegewinn von $141,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [112]. Vom POZ wurde die Bildung von Chinonen über das Criegee-Intermediat und SOZ beschrieben [113]. Die Carbonylgruppen bildeten sich bei Raumtemperatur nach 3 h und bei 75°C nach 1 h durch Hydrolyse des SOZs. Chemisch wurden die Gruppen durch selektiv reagierende Hydrazinderivate spektroskopisch nachgewiesen [114]. Das deutlich stabilere Produkt ist die Epoxidform. Criegee berichtete, dass bei sterisch großen Substituenten an der Doppelbindung die ehemalige C-C-Bindung erhalten bleibt und sich ein Epoxid ausbildet [111]. Auf C_{60} -Fullerenen können sich bei der Reaktion mit O_3 bis zu sechs Epoxide ausbilden [114]. Aufgrund der hohen Anzahl der Fünfringe lassen sich die Ergebnisse nur teilweise auf CNTs übertragen. In **Abb. 17** ist ein adaptiertes Reaktionsschema für die Reaktion von Ozon mit CNTs dargestellt. Die dabei auftretenden Energiegewinne und Aktivierungsbarrieren sind in **Abb. 18** und **Abb. 19** zusammengefasst. Die Reaktionen **{1 - 4}** zeigen den von Criegee postulierten Mechanismus an Olefinen übertragen auf die CNT-Struktur. Für **{3}** und **{4}** existieren jedoch keine Kalkulationen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

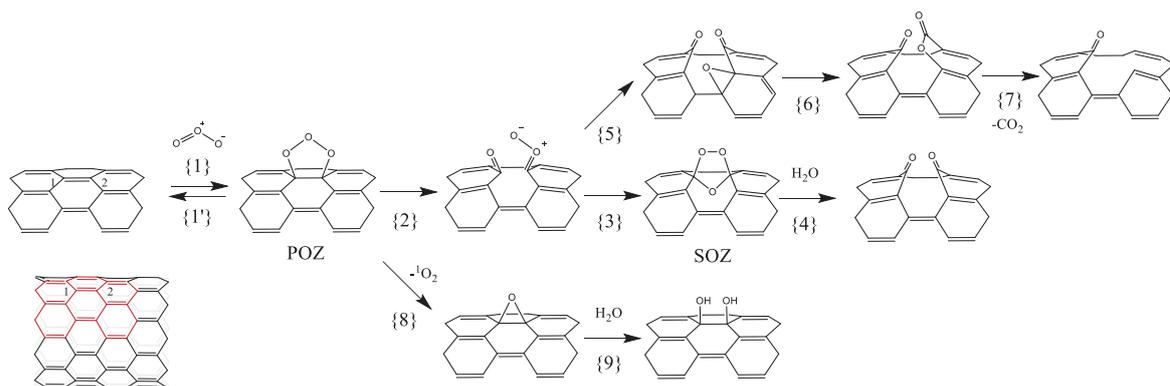


Abb. 17: Reaktionsschema von O_3 an einer Beispielbindung zwischen $C1$ und $C2$ innerhalb eines CNTs (außenstehende C-Atome sind mit der Reststruktur verbunden)

Die Bildung des POZ erfolgt bei CNTs nach Überwindung einer geringen Aktivierungsbarriere. Bei der Physisorption von Ozon wird gegenüber NO_2 doppelt so viel Energie frei [115]. Bei der Chemisorption zeigt sich, dass bei kleineren Modellstrukturen (unter 200 C-Atome) der berechnete Energiegewinn größer ist, aber weniger mit praktischen Beobachtungen übereinstimmt [116]. Bei CNTs mit größerem Radius erhöht sich die Aktivierungsbarriere **{1}** und die abgegebene Energie sinkt für Bildung des POZ. Für ein (8,8)-CNT betragen die beiden Werte 30 und -5 kJ mol^{-1} [117]. Der Grund dafür liegt bei der

geringeren Biegung der äußeren CNT-Wand. Die Chemisorption an eine Bindung, die sich nicht senkrecht zur CNT-Achse befindet, ist nur um $12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ benachteiligt.

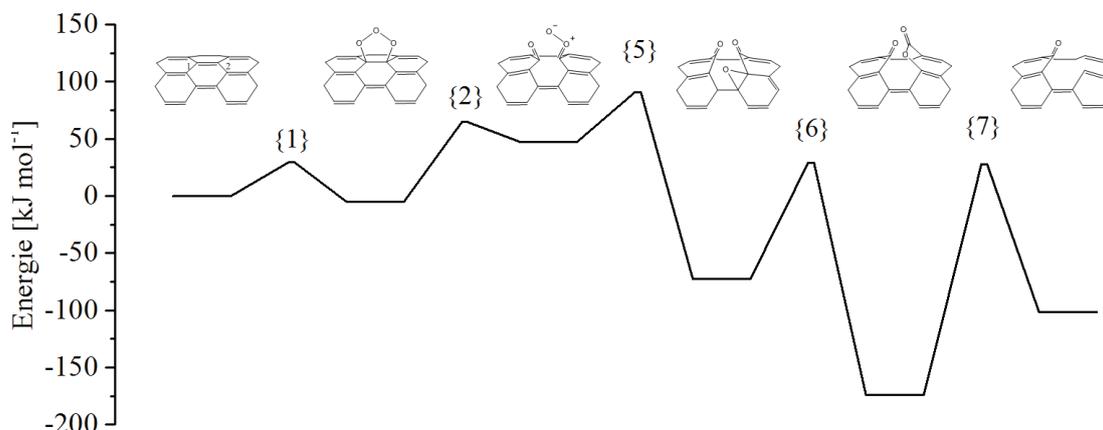


Abb. 18: Profil der Reaktionsenergie für die Bildung von Lactonen und Ketonen durch O_3 an CNTs berechnet in [177]

Die Spaltung des POZ zum Criegee-Intermediat **{2}** liegt energetisch $48,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ über den Edukten. Die Bildung sollte dennoch bei Raumtemperatur möglich sein. Die Ausbildung eines SOZ **{3}** ist für CNTs nicht beschrieben worden, jedoch kann eine Verbindung mit zwei Carbonylgruppen und einem Epoxid entstehen **{5}**. Diese Struktur ist energetisch mit $-74,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich stabiler als das POZ. Durch Umstrukturierung der Bindungen kommt es zur Bildung eines Lactons an der ehemaligen $\text{C}_1\text{-C}_2$ Bindung oder an den benachbarten C-Atomen eines der C-Atome der ehemaligen Bindung **{6}**. Erst bei der Überwindung von 206 kJ mol^{-1} reagiert die Verbindung weiter unter Abspaltung von CO_2 , wobei zwei freie Bindungen zurück bleiben **{7}**. Diese Reaktion sollte erst ab 325 °C einsetzen.

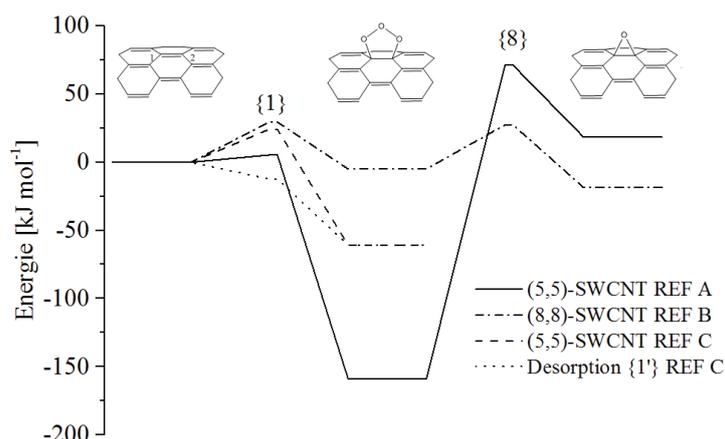


Abb. 19: Profil der Reaktionsenergie für die Bildung von Epoxiden durch O_3 an CNTs (REF A: [118]; REF B: [117]; REF C: [119])

Adäquat zur Reaktion von Fullerenen ist die Bildung eines Epoxides aus dem POZ energetisch bevorzugt **{8}**[116]. Für das (8,8)-SWCNT ist die Barriere mit 33 kJ mol^{-1} sogar niedriger als für die Desorption von Ozon. Dementsprechend ist sie energetisch günstiger als der Criegee-Mechanismus und ermöglicht die Bildung bei Raumtemperatur [117].

Die Generierung eines Ethers aus der Epoxidgruppe liegt mit einer Barriere von 80 kJ mol^{-1} niedrig und kann ebenfalls bei Raumtemperatur auftreten. Das Epoxid ist jedoch chemisch leicht umsetzbar und kann somit direkt mit Nukleophilen wie Wasser reagieren {9} [118].

Die Ozonolyse an CNTs ist wie die Oxidation mit NO_2 an Defekten der Struktur bei geringerer Energie möglich. Bei der Bildung des POZs werden an (5,5) und (10,0)-CNTs bei Stone-Wales-Defekten ca. 105 kJ mol^{-1} mehr frei als an defektfreien Stellen [7]. Welche der vorhandenen Bindungen dabei gedreht wird, hat nur einen geringen Einfluss auf die Differenz zur defektfreien Bindung. Der Energiegewinn wird durch die Veränderung des Pyramidalisierungswinkels θ_p hervorgerufen. Durch die Bindungsdrehung wird der Winkel erhöht, was die Adsorption vereinfacht. Die Ausbildung des Epoxids an einem (5,5)-CNT, dessen Stone-Wales-Defektbindung parallel zur Achse gedreht wurde, ist hingegen um 63 kJ mol^{-1} benachteiligt [119]. Der Grund dabei ist die Verringerung von θ_p auf 0.

Die Reaktion an Leerstellen ist stets mit geringerer Energie zu realisieren. An einem 5 + 1DB-Defekt tritt ohne Barriere eine Dissoziation des O_3 auf. In der einstufigen Reaktion wird ein Sauerstoff auf das Atom mit der freien Bindung übertragen und $^1\text{O}_2$ wird abgespalten. An dem C-Atom bildet sich eine Carbonylgruppe mit einer Bindungslänge von $0,121 \text{ nm}$ aus. Dabei werden exotherm 371 kJ mol^{-1} freigesetzt [59]. An den anderen C-Atomen des 5 + 1DB-Defektes findet die Reaktion über die Bildung vom POZ statt und unterscheidet sich energetisch nur wenig von der Reaktion an der defektfreien CNT-Struktur.

2.2.4.3 Sauerstoff

Die Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoffmaterialien hängt stark von dem energetischen Zustand des Sauerstoffs ab. Im Grundzustand des molekularen Sauerstoffs wird die Hundsche Regel eingehalten. Sauerstoff in diesem Zustand wird Triplett-Sauerstoff ($^3\Sigma_g^-$) genannt. Besitzen die beiden energiereichsten Elektronen in einem π^* -Orbital hingegen antiparallelen Spin spricht man vom Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$). Dieser Zustand liegt 90 kJ mol^{-1} über dem Grundzustand und ist dementsprechend reaktiver [120].

Gegenüber Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$ bzw. O_2) sind reine CNTs bei Raumtemperatur stabil. Erst bei erhöhten Temperaturen kommt es zur Reaktion und zum Abbau der CNT-Wände. Je nach Struktur der CNTs beginnt die chemische Umsetzung bei 450 bis $550 \text{ }^\circ\text{C}$ [88]. Dabei werden einerseits die Durchmesser der CNTs verkleinert und andererseits die Gesamtlänge verkürzt. Knapp unterhalb der Abbautemperatur kommt es zu Bildung von SFG, wobei C-OH, C-O-C und C=O bevorzugt entstehen [121].

An der reinen CNT-Wand physisorbiert O_2 mit einer Bindungsenergie von 25 kJ mol^{-1} und mit einem Bindungsabstand von $0,27 \text{ nm}$ [122]. Die adsorbierten Moleküle können dann durch Überwindung einer geringen Barriere zu den Enden der CNTs wandern und dort chemisorbieren. Dabei werden 390 kJ mol^{-1} bei der [2 + 2] Cycloaddition frei. Wird bei der Reaktion die O-O Bindung gespalten, werden weitere 385 kJ mol^{-1} abgegeben. Die entstandenen SFG können bei armchair CNTs durch Überwindung einer Barriere von 240 kJ mol^{-1} und bei zigzag CNTs von 235 kJ mol^{-1} als CO desorbieren. Diese Energien werden thermisch bei 680 bzw. $664 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht.

An den Leerstellen hingegen wird die Ladung auf den Sauerstoff übertragen, wodurch es durch intramolekulare Coulomb-Abstoßung zur Dissoziation kommt. Dieser Prozess ist exotherm und tritt ohne Aktivierungsbarriere auf [50].

$^1\text{O}_2$ kann aufgrund seines elektrophilen Charakters an die Doppelbindungen der CNT-Wand chemisorbieren. Bei der [2+2] Cycloaddition kommt es zur Bindungsverlängerung der O_2 Bindung von 0,121 auf 0,149 nm und anschließend zum Bindungsbruch und Generierung von zwei Epoxiden. Für die Cycloaddition wird eine etwas höhere Aktivierung benötigt als bei der Bindungsspaltung (60 kJ mol^{-1} und 52 kJ mol^{-1}) [123]. Beide Reaktionen sind jedoch für kleine CNT Durchmesser bei Raumtemperatur möglich. Für zigzag CNTs entspricht das einem n-Wert von maximal 12 [124].

Triebkraft ist der Ladungstransfer vom Kohlenstoffatom mit der freien Bindung auf den elektronegativeren Sauerstoff. Dadurch werden die O-Atome an die Kohlenstoffatome angelagert und anschließend führt die resultierende Coulomb-Abstoßung zum Bindungsbruch zwischen den Sauerstoffatomen. Eines der Sauerstoffatome lagert sich an der Oberseite und eines an der verbrückenden Seite der CNT-Struktur an. Für eine Leerstelle wird so eine Energie von 936 kJ mol^{-1} freigesetzt. Im Gegensatz zur Reaktion mit Sauerstoff, tritt bei H_2O eine Barriere für die Dissoziation und Chemisorption von etwa 164 kJ mol^{-1} auf [125]. Die freie Bindung wird dabei hydroxyliert. Für CO_2 und N_2 liegen die Energieminima über den Werten für die separierten Stoffe, sodass eine Reaktion nur sehr selten auftritt.

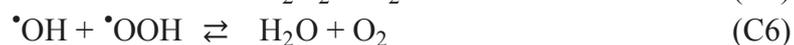
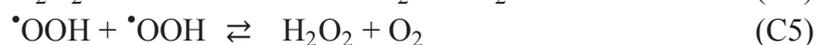
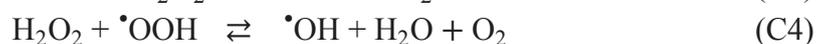
2.2.4.4 Hydroxylradikale aus AOPs

Als hoch reaktive Spezies eignen sich $\cdot\text{OH}$, um eine hohe Anzahl an SFG zu generieren. Sie besitzen mit 2,8 V eines der höchsten Oxidationspotentiale, das in wässriger Lösung erhalten werden kann [126]. Die hohe Reaktivität der Radikale ermöglicht neben der Reaktion an Defekten auch die Oxidation der defektfreien CNT-Wände. Die Verfahren zur Generierung der $\cdot\text{OH}$ aus primären Oxidationsmitteln (z.B. H_2O_2 , O_3 und O_2) mit Katalysatoren (TiO_2 , Fe^{2+}) und/oder Energiequellen (UV, US) werden in der Abwasserbehandlung als erweiterte Oxidationsverfahren (AOPs) bezeichnet. Da die Entwicklung der Methoden sowie ein Großteil der Forschung im Rahmen der Abwasserbehandlung stattgefunden hat, soll die Bezeichnung hier ebenfalls verwendet werden.

Die spezifischen AOPs unterscheiden sich vor allem im Mechanismus der Teilreaktion bis zur Freisetzung der $\cdot\text{OH}$ und der dabei entstehenden reaktiven Intermediate. Für diese Arbeit wurden drei Verfahren gewählt, die unterschiedliche Primäroxidationsmittel und Aktivierungen beinhalten.

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Durch die UV-Strahlung wird H_2O_2 homolytisch gespalten und es entstehen direkt zwei $\cdot\text{OH}$. Die Radikale können neben der Oxidation am Substrat auch darüber hinaus mit dem primären Oxidationsmitteln bzw. anderen Intermediaten reagieren. Einige wichtige Teilreaktionen sind in folgendem angegeben [127]:



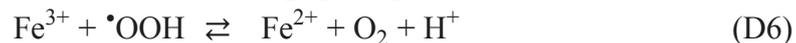
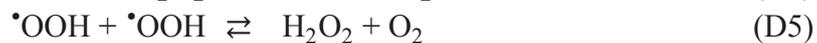
Czech et al. [128] untersuchten getrennt den Einfluss von H₂O₂ und UV-Strahlung ($\lambda = 254$ nm) auf schon funktionalisierte MWCNTs. Dabei wurden CNTs verwendet, die hohe Anteile an C-OH bzw. COOH besaßen. Sie konnten beobachten, dass bei der Bestrahlung und beim Einsatz von H₂O₂ CNT-Wände abgebaut werden. Die Bestrahlung zeigte in dieser Studie den größeren Einfluss. Bei der Kombination trat eine Synergie auf und mehr als 60% der Wände wurden abgebaut. Im Gesamtprozess kam es dabei nur zu geringen Veränderungen im prozentualen Sauerstoffgehalt. Die CNTs mit hohem Hydroxylanteil zeigten nach der UV-Bestrahlung eine größere Menge an Sauerstoff, wohingegen die Sauerstoffmenge für die CNTs mit hohem Carboxylanteil gesunken war. Das zeigt, dass auch Teilprozesse bereits zur Mineralisierung der SFG führen können. Ebenfalls wurde die Stabilität von Suspensionen in wässriger Lösung getestet und es zeigte sich, dass UV-Strahlung die Stabilität nur wenig beeinflusst, H₂O₂ hingegen eine Erhöhung der Stabilität verursacht.

Qu et al. [129] untersuchten ebenfalls CNTs mit hohem Carboxylanteil und konnten zeigen, dass durch UV-Behandlung vor COOH abgebaut wurden und dafür die Menge an C-OH und C=O leicht anstieg. Darüber hinaus fanden sie eine Bildung von $\cdot\text{OH}$ in H₂O ohne primäres Oxidationsmittel. Die Radikale wurden ausschließlich durch Kombination aus CNTs und UV-Bestrahlung gebildet.

Kohlenstoffmaterialien können neben der Generierung von $\cdot\text{OH}$ aus Wasser auch den Abbau von H₂O₂ katalysieren. Eine wichtige Rolle spielen dabei die bei der CVD eingesetzten Metalle und auf der Struktur befindliche SFG [130]. Durch Einbringen von Heteroatomen wie Sauerstoff und Stickstoff werden die elektrischen Eigenschaften verändert, die einen großen Einfluss auf den Abbau von H₂O₂ haben. Vor allem bSFG beschleunigen die Zersetzung zu $\cdot\text{OH}$ [131].

Fenton-Reaktion

Die Bildung der $\cdot\text{OH}$ bei der Fenton-Reaktion erfolgt analog zur H₂O₂/UV Behandlung durch die direkte Reaktion von H₂O₂. Dabei wird jedoch keine Energie zugeführt sondern mit katalytischen Mengen Fe²⁺ gearbeitet (*Gl. D1-D6*) [132].

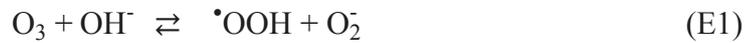


Für den Prozess wurden verschiedene Parameter untersucht, um ein Optimum sowohl für die Generierung der $\cdot\text{OH}$ als auch für die Reaktion der Radikale mit Substraten zu erreichen. Da freiwerdende Radikale mit dem Katalysator und mit dem primären Oxidationsmittel reagieren können (*Gl. D3, D4*), ist eine geringe Konzentration wirtschaftlich zu bevorzugen [126]. Um einzelne Teilreaktionen aufzuklären, wurde mit ¹⁷O dotiertes H₂O₂ eingesetzt. Es zeigte sich, dass die mit Radikalfängern gefundenen Radikale ausschließlich aus H₂O₂ aber nicht aus H₂O gebildet wurden [133]. Bei Verwendung von dotiertem H₂O wurde keines der ¹⁷O-Atome auf dem Substrat gefunden. Das bedeutet, dass eine Reaktion mit H₂O bzw. eine

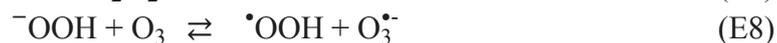
Bildung von Radikalen aus H_2O ausgeschlossen ist. Den größten Einfluss auf die Bildung von $\cdot\text{OH}$ hat der pH-Wert, da die Reaktionen **D1** + **D3** Protonen benötigt. Ein Optimum für die meisten untersuchten Systeme liegt bei $\text{pH} = 3$ [134].

Ozonung

O_3 kann neben der Ozonolyse auch als primäres Oxidationsmittel für AOPs verwendet werden. Durch Einleiten in Wasser entstehen dabei über einen komplexen Prozess $\cdot\text{OH}$ (**Gl. E1-E5**). Diese Reaktion wird dann als Ozonung bezeichnet. Anders als bei der katalytischen bzw. der UV unterstützten Umsetzung von H_2O_2 werden dabei mehrere Teilreaktionen bis zum Freisetzen des $\cdot\text{OH}$ benötigt, sodass auch reaktive Intermediate entstehen, die mit den Kohlenstoffmaterialien reagieren können. Darüber hinaus reagiert O_3 ebenfalls mit dem entstandenen $\cdot\text{OH}$ und es kann zu einer Kettenreaktion kommen, bei der O_3 sich selbst abbaut (**Gl. E2-E5**). Der Mechanismus der Reaktion wurde zu großen Teilen von Staehelin und Hoigné aufgeklärt [135].

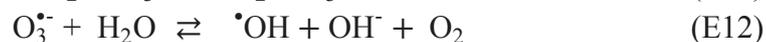
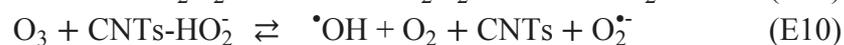


Ein Initiator der Reaktion ist OH^- . Für verschiedene Reaktionen haben sich optimale pH-Werte im basischen Bereich herausgestellt. Die Reaktion kann darüber hinaus mit H_2O_2 als Initiator gestartet werden [136].



Bei der Ozonung von Kohlenstoffmaterialien wird zu Beginn eine hohe Konzentration an C-OH generiert, die anschließend durch Umformung zu C=O und COOH wieder abnimmt [137]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Oxidation ist dabei die Reaktion an der Doppelbindung.

Adäquat zur katalytischen Wirkung von Kohlenstoffmaterialien auf H_2O_2 , katalysieren sie ebenfalls die Zersetzung von O_3 . Bei der Zugabe von Kohlenstoffmaterialien in die Lösung konnte ein dreifach schnellerer Abbau beobachtet werden [95]. Im Falle der CNTs werden CNT- H_2O_2 Intermediate gebildet, die durch Kombination von zwei $\cdot\text{OH}$ und der Reaktion mit CNTs entstehen. Diese bauen O_3 dann direkt zu $\cdot\text{OH}$ ab (**Gl. E2-E6**) [138].



Die Aktivierungs- und Bildungsenergien für die Reaktion von CNTs mit $\cdot\text{OH}$ wurden nach aktueller Kenntnis nicht mittels DFT berechnet und publiziert. Fan et al. [126] schlussfolgerten aufgrund von Reaktionen mit Benzol und CNTs, dass im ersten Reaktionsschritt zwei $\cdot\text{OH}$ elektrophil an die Doppelbindung addieren. Anschließend wird C-OH zu C=O und darauf folgend zu COOH oxidiert. Nach der Bildung von COOH folgt die Mineralisierung zu CO_2 und H_2O (**Abb. 20**). Zhang et al. [139] fanden ähnliche Ergebnisse bei ihren Arbeiten mit CNTs und bestätigten den postulierten Mechanismus.

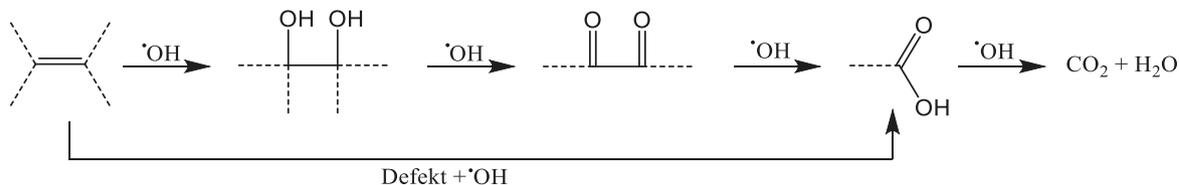


Abb. 20: Reaktionsschema von $\cdot\text{OH}$ an einer Bindung der CNT-Struktur nach [82] und [139]

2.2.4.5 Mit Metalloxiden katalysierte Oxidation

Eine Generierung von zwei SFG in räumlicher Nähe ist über die Hydroxylierung mit Metalloxiden der 8. Nebengruppe möglich. In der Olefinchemie ist seit über hundert Jahren die Verwendung von OsO_4 für die Generierung von vicinalen Alkoholen bekannt. B. Sharpless entwickelte die Pionierarbeiten von O. Makowka weiter und erhielt für seine enantioselektiven Untersuchungen 2001 den Nobelpreis für Chemie.

Im Bereich der Kohlenstoffmaterialien hat die Reaktion mit OsO_4 nur eine geringe Bedeutung. An Fullerenen wurde die Bildung von einem oder zwei Osmiumestern und deren Wirkung als heterogene Katalysatoren auf Alkene untersucht [140]. Die Chemisorption erfolgt dabei ebenfalls über eine [3+2] Cycloaddition, die den ersten Schritt der Dihydroxylierung darstellt.

Es existieren nur sehr wenige praktisch bzw. theoretisch orientierte Publikationen für die Reaktion von OsO_4 an CNTs. S. Banerjee et al. [141] konnten zeigen, dass sich bei der Reaktion unter UV-Bestrahlung ($\lambda = 254 \text{ nm}$) OsO_2 als kleine Agglomerate mit einer Größe von maximal 2 nm zwischen den CNTs ablagert. Die Oxidationsstufe +IV konnte mittels XPS-Analyse festgestellt werden. Die Anregung mit UV-Strahlung hebt dabei das Osmium in den aktivierten T2-Zustand, wodurch es zu einem stärkeren Oxidationsmittel wird.

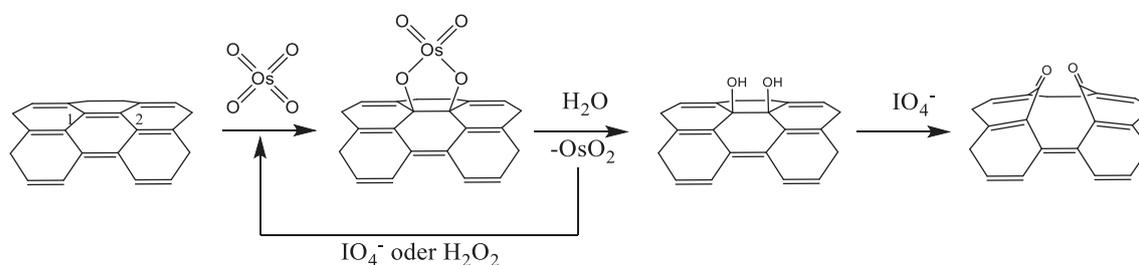


Abb. 21: Reaktionsschema der vicinalen Dihydroxylierung mit OsO_4 an einer Beispielbindung zwischen C1 und C2 innerhalb eines CNTs (außenstehende C-Atome sind mit der Reststruktur verbunden)

Für die katalytische Wirkung des OsO_4 wird ein Kooxidans im Überschuss benötigt, damit das entstehende Os^{IV} zum aktiven Os^{VIII} reoxidiert wird. Dabei kann das Kooxidans auch

Einfluss auf die Reaktion nehmen. Bei der Verwendung von IO_4 bleibt die Reaktion nicht bei dem vicinalen Alkohol stehen, sondern sorgt durch den Bindungsbruch zwischen den C-Atomen für eine Bildung von $\text{C}=\text{O}$ (*Abb. 21*). Mit milden Oxidationsmitteln wie H_2O_2 bleibt die C-C Bindung jedoch bestehen. Eine Untersuchung der Kooxidantien bei der Reaktion mit CNTs wurde bisher nicht vorgenommen.

Lu et al. [142] kalkulierten die [3+2] Cycloaddition an einem (5,5)-SWCNT. Sie konnten zeigen, dass die nicht basenkatalysierte Reaktion endotherm verläuft und 40 kJ mol^{-1} benötigt. Durch Zugabe von NH_3 als Ligand wird die Energie verringert. Bei einem Molekül NH_3 werden 47 kJ mol^{-1} und bei zwei Molekülen NH_3 werden 122 kJ mol^{-1} bei der Cycloaddition frei. An Ethylen verläuft die Reaktion mit OsO_4 hingegen exotherm ohne Stickstoffbasen (-115 kJ mol^{-1}).

Ruthenium als Element der gleichen Nebengruppe verhält sich als Oxid deutlich reaktiver und kann unabhängig von Kooxidantien eine Bindungsspaltung zwischen den C-Atomen vollziehen. Mit Ethylen reagiert RuO_4 exotherm, wodurch 252 kJ mol^{-1} frei werden [143]. Die Aktivierungsenergie für den C-C Bindungsbruch liegt bei RuO_4 bei nur $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegenüber den 80 kJ mol^{-1} für OsO_4 . Grund für das unterschiedliche Verhalten ist die Stabilität der Oxidationsstufe +VIII. Somit ist die Aktivierungsbarriere für Ru bei Reaktionen zu niedrigeren Oxidationsstufen kleiner als bei Os, welches jedoch für Reaktionen mit Anstieg der Oxidationsstufe energetisch bevorzugt ist. Neben der höheren Reaktivität ist Ru im praktischen Einsatz weniger giftig und weniger explosiv.

2.2.5 Adsorption von flüchtigen organischen Verbindungen

Neben der eigentlichen Reaktion an aktiven Zentren spielen bei heterogenen Reaktionen der Stofftransport und die Adsorption der Edukte sowie Desorption der Produkte eine wichtige Rolle. Diese Prozesse werden primär durch die Porenstruktur und die Wechselwirkungen zwischen den Substraten und dem Kohlenstoffmaterial beeinflusst. Im Falle der CNTs kann eine Adsorption an der äußeren Wand aber auch innerhalb einer geöffneten Röhre erfolgen, wobei die Adsorption an der Außenwand energetisch begünstigt ist [144]. Für die ODEB ist vor allem das Sorptionsverhalten von Ethylbenzol und Styrol ausschlaggebend. Beide Substanzen können in die Gruppe der flüchtigen organischen Verbindungen eingeordnet werden.

Untersuchungen von oxidativen Behandlungsmethoden zeigten, dass die Chemisorption hauptsächlich an den generierten Löchern im Kohlenstoffmaterial stattfindet [145]. Die Physisorption erfolgt hingegen auf der gesamten Struktur, wobei vorhandene SFG die Erreichbarkeit des Porenvolumens stark beeinflussen. Üblicherweise wird die Adsorptionsfähigkeit von Kohlenstoffmaterial durch Entfernen von SFG erhöht [146]. Das liegt zum einen an der besseren Interaktion von p-elektronenreichen Regionen wie aromatischen Ringstrukturen mit dem Kohlenstoffmaterial und zum anderen an der Entfernung von sterischen Hinderungen innerhalb der Poren [146, 147]. Andererseits kann durch Oxidation eine Aufreinigung bzw. Aufrauung der Struktur erfolgen und somit eine größere spezifische Oberfläche generiert werden, die sich direkt auf die Adsorptionsfähigkeit auswirkt. Dieser Effekt ist jedoch üblicherweise geringer, sodass sich die Oxidation auf die Adsorption von organischen Verbindungen nachteilig auswirkt.

Ulbricht et al. [148] untersuchten das Desorptionsverhalten von 23 verschiedenen Gasen auf Graphen und CNTs (*Abb. 22*). Sie konnten zeigen, dass es für CNTs zu einer Verschiebung

der Desorptionstemperaturen zu höheren Werten kommt (50 - 100% erhöht). Sie begründen den Effekt durch verzögerte Desorption aus den Poren und eine stärkere Bindung durch Inhomogenitäten auf den CNTs. Für Ethylbenzol steigt die Temperatur von 200 K bei Graphen auf 350 K bei CNTs an. Polare und kleine Substanzen desorbieren im Vergleich bei niedrigeren, größere konjugierte Systeme bei höheren Temperaturen. Die stabilste Physisorption bilden C60-Fullerene aus, die erst bei 550 K von dem CNTs desorbieren. Die stärkere Sorption von aromatischen Strukturen erklärt sich durch die Delokalisierung und Hybridisierung von p-Elektronen zwischen den CNTs und den adsorbierten Molekülen sowie dem π - π -Stacking. Diese Interaktionen haben einen größeren Einfluss als beispielsweise Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [149].

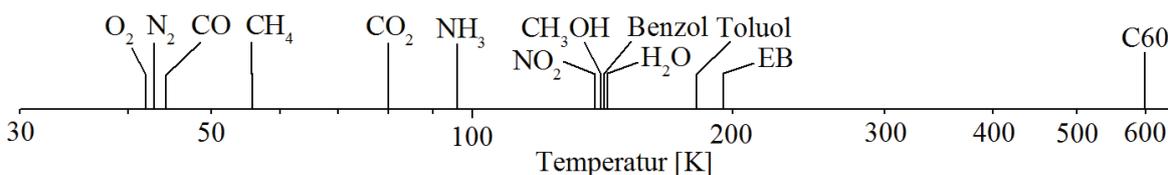


Abb. 22: Desorptionstemperaturen verschiedener Substanzen an CNTs nach [148]

2.2.6 Dehydrierung von Ethylbenzol

Die Synthese von Styrol ist einer der zehn größten Herstellungsprozesse in der Petrochemie. Im Jahr 2010 wurden 25 Millionen Tonnen produziert. Der Zuwachs pro Jahr seit 2010 wird auf 3,6% geschätzt [1]. Industriell findet die Synthese durch die Dehydrierung von Ethylbenzol über einen heterogenen Fe₂O₃-Katalysator statt. Zu diesem werden 10 - 27% K₂O als Promotor zugesetzt, um die Aktivität bei der Reaktion zu steigern. Darüber hinaus werden Cr₂O₃, Ce₂O₃, MoO₂, MgO, Al₂O₃, V₂O₅ und CaO bis zu 10% zugesetzt, um die Stabilität der aktiven Phase des Katalysators zu erhöhen [2]. Für die Dehydrierung wird trotz der Verwendung des Eisenoxidkatalysators eine Reaktionstemperatur von über 600 °C benötigt, um bei der endothermen Reaktion hohe Ausbeuten zu erzielen (**Abb. 23**). Die Reaktionstemperatur wird durch Zugabe von überhitztem Wasserdampf erzeugt. Dieser sorgt darüber hinaus für eine Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion durch Verringerung des Partialdrucks von Ethylbenzol und Wasserstoff, für einen Abbau von gebildeten Kohlenstoff durch Steam-Reforming sowie durch die Wassergas-Shift-Reaktion und für die Stabilität des benötigten Oxidationszustands des Katalysators [29]. Bei der Reaktion können neben Styrol auch Benzol, Toluol und Kohlenstoff als Produkte erhalten werden, wobei die Bildung von Toluol sowie Kohlenstoff exotherm stattfindet [150]. Der Umsatz des Ethylbenzols bei der Dehydrierung ist thermodynamisch aufgrund der Gleichgewichtsreaktion auf 65% limitiert. Der Prozess kann zwar durch die nachgeführte Verbrennung von Wasserstoff ($\Delta H_{298K}^0 = -285,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) exotherm gestaltet werden, wodurch jedoch die Selektivität der Dehydrierung von 97% auf 92% sinkt [2].

Die katalytisch aktiven Phasen des Katalysators bei dieser Reaktion sind die ternären Eisen-Kaliumoxide KFeO₂ und K₂Fe₂₂O₃₄, welche jedoch unter Reaktionsbedingungen metastabil sind und in einer komplexen Reaktionsfolge zu Fe₃O₄ und KOH zersetzt werden [151, 152]. Untersuchungen des Bedeckungsgrads und des Desorptionsverhaltens der einzelnen Phasen zeigten, dass vor allem KFeO₂ für einen gewünschten Überschuss an Edukt auf dem Katalysator sorgt und Fe₃O₄ für die Reaktion inaktiv ist. Fe₃O₄ stellt demzufolge das primäre

Desaktivierungsprodukt des Katalysators dar. Durch Zugabe von Sauerstoff sollte die als Nebenprodukt entstehende Kohlenstoffschicht abgebaut werden. Es wurde jedoch entdeckt, dass eine stabile Bildung von Styrol mit hoher Selektivität durch nanostrukturierten Kohlenstoff unter Sauerstoff stattfindet. Eine Zugabe von Wasserdampf muss bei der Reaktion nicht erfolgen.

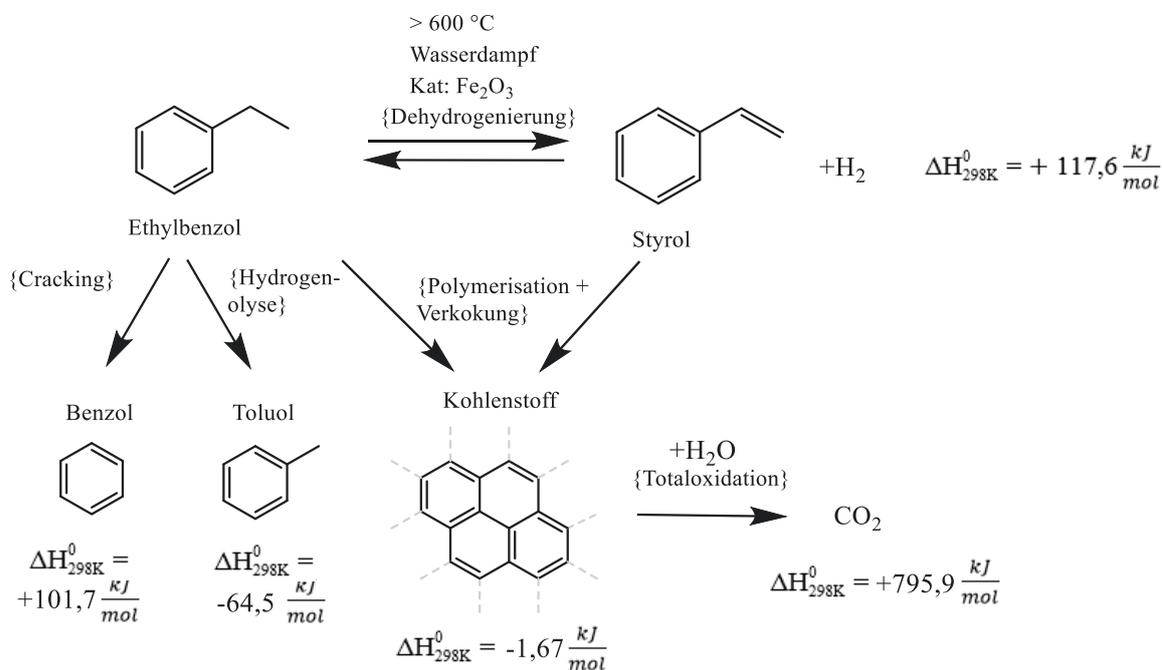


Abb. 23: Reaktionsschema mit möglichen Nebenprodukten und Reaktionsenthalpien bei der Dehydrierung von Ethylbenzol

2.2.7 Oxidative Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen

Durch die zusätzliche Verwendung von Sauerstoff eröffnet sich ein weites Feld an oxidativen Dehydrierungsreaktionen, die nicht nur für die Synthese von Styrol verwendet werden können. Auch kleine Alkene wie Buten, Propen und Ethen können aus den entsprechenden Alkanen generiert werden. Die für diese Reaktion aktivsten Metalloxide sind Vanadium(III)- und Molybdän(IV)-oxid [153, 154]. Darüber hinaus hat sich aber auch Kohlenstoff in verschiedenen Modifikationen als aktives Material herausgestellt. Die aktive Phase des Kohlenstoffmaterials für oxidative Dehydrierung besteht aus sp² hybridisiertem Kohlenstoff. Bei Verwendung von sp³ hybridisiertem Material, wie beispielsweise ultradispersem Diamant, kommt es während der Aktivierungsphase unter Reaktionsbedingung zur Umformung des Hybridisierungszustandes. Wird für die Reaktion unbehandelter Kohlenstoff verwendet, werden während der Reaktion ebenfalls SFG gebildet [29]. Diese Oxidation wird durch den Sauerstoff gewährleistet. Erst nach der Ausbildung der SFGs wird die Bildung des Alkens beobachtet. Ex-situ Untersuchungen haben primär bSFG, wie z.B. Chinone, als aktive Zentren für die oxidative Dehydrierung identifiziert.

DFT-Kalkulationen von Tang et al. [155] zeigten darüber hinaus die Aktivität von Epoxiden auf Graphenoxid. Die Epoxide abstrahieren dabei ein Wasserstoffatom und bilden aus dem Propan ein Alkylradikal. Dieser erste Reaktionsschritt ist mit einer Aktivierungsenergie von 94 - 100 kJ mol⁻¹ als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert worden. Durch umgebende C-OH kann die Aktivierungsenergie signifikant reduziert werden. Andere

Kalkulationen von Khavryuchenko et al. [156] ergaben, dass die Abstraktion des zweiten Wasserstoffatoms von Propan eine höhere Energie von 75 - 97 kJ mol⁻¹ benötigt.

Yujue et al. [157] konnten bei der oxidativen Dehydrierung von Propan die unterschiedlichen Ergebnisse auf die Partialladung der einzelnen Sauerstoffgruppen auf CNTs zurückführen. Die Berechnungen erfolgten mittels natürlicher Bindungsorbital-Analyse (**NBO**) und kategorisieren die SFG nach ihrer Gesamtladung in -0,2 e für C-O, ± 0 e für C=O und +0,2 e für C-O-C. Bei negativen Werten wird dabei Elektronendichte von der Kohlenstoffstruktur auf die SFG übertragen. Diese erniedrigte Ladung von -0,2 e sorgte dann für geringere Aktivierungsenergien bei der Abstraktion des ersten Wasserstoffatoms, erhöhte aber die benötigte Energie für das zweite Wasserstoffatom. Bei +0,2 e hingegen wurden 50 kJ mol⁻¹ nur für die erste Abstraktion benötigt. Dies zeigt zum einen den Wechsel zwischen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten und zum anderen die insgesamt etwas erniedrigte Aktivierungsenergie bei C=O.

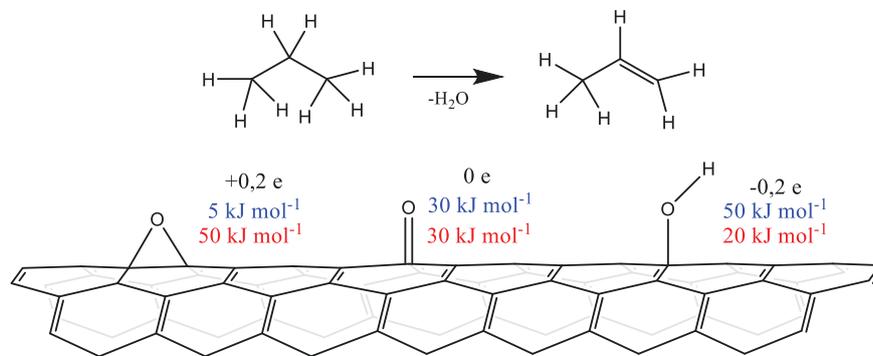


Abb. 24: Angabe der Ladung einzelner SFG mit der benötigten Energie für die Abstraktion des ersten Wasserstoffatoms (blau) und des zweiten Wasserstoffatoms (rot) bei der oxidativen Dehydrierung von Propan

Untersuchungen der oxidativen Dehydrierung von Ethan zeigten ebenfalls, dass die Dissoziation von Ethan zum Ethylradikal und dem zu übertragenden Wasserstoff an Lactonen, Anhydriden und Carboxylgruppen (sSFG) stark endotherm abläuft, bei bSFG wie Chinonen hingegen exotherm stattfindet [153]. Das Ethylradikal in der Gasphase kann dann über zwei Reaktionswege das zweite Wasserstoffatom abgeben. Die Chemisorption des Radikals an einem Sauerstoff des Chinons sorgt für eine starke Bindung des entstehenden Ethoxids und für eine hohe Aktivierungsenergie zur Bildung des Ethens (140 kJ mol⁻¹). Der energetisch günstigere Weg ist die direkte Interaktion des zweiten Wasserstoffatoms mit einem Sauerstoff des Chinons (25 kJ mol⁻¹) ohne Chemisorption des Radikals an die Struktur. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass elektrophile SFG vor allem die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch Brechen der Kohlenstoffbindungen herbeiführen, nucleophile SFG größtenteils die Dehydrierung ermöglichen.

Zhang et al. [158] fanden bei der oxidativen Dehydrierung von Butan heraus, dass sich P₂O₅ positiv auf die Ausbeute des Alkens auswirkt. Sie schlussfolgerten, dass P₂O₅ nicht die Natur der SFG ändert, sich aber vor allem auf elektrophilen SFG ablagert. Dies verhindert den Angriff auf die C-C Bindungen der Kohlenwasserstoffe und inhibiert damit die Bildung von CO_x-Produkten. Erst bei größeren Mengen an P₂O₅ werden auch aktive Zentren für die oxidativen Dehydrierung blockiert, wodurch die Ausbeute wieder verringert wird [159]. Doch auch bei direkter Einbindung von Heteroatomen wie Stickstoff und Bor in die

Kohlenstoffstruktur kann ein positiver Effekt für die oxidative Dehydrierung erreicht werden. Befindet sich eines der Heteroatome in β -Position zum Sauerstoff des aktiven Zentrums, kann die benötigte Aktivierungsenergie für die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms um 30% gesenkt werden. Der Effekt von Bor ist dabei etwas höher als der von Stickstoff [153].

Frank et al. [160] konnten zeigen, dass B_2O_3 bzw. P_2O_5 modifizierte CNTs, im Vergleich zu unterschiedlich geträgerten VO_x , ähnliche Ausbeuten bei der oxidativen Dehydrierung von Propan erzielen. Diese liegen allgemein unter 20%. Für Buten und Ethen werden ähnliche Ausbeuten erhalten, wobei kurzkettigere Alkane schwieriger dehydriert werden [158].

2.2.8 Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol

Bei der Bildung von Ethylbenzol durch oxidative Dehydrierung werden deutlich bessere Ausbeuten von teilweise weit über 50% erhalten. Das liegt zum einen an der geringeren C-H Bindungsstärke in der Ethylkette von $357,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, die ca. 50 kJ mol^{-1} schwächer als im Propan ist, und zum anderen an der Stabilität des Phenylrests [160, 161]. Die freie Gibbsenergie sinkt von $\Delta G_{823K}^0 = +17,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Dehydrierung auf $\Delta G_{823K}^0 = -8,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die ODEB [162]. Dadurch können gute Ausbeuten bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ niedrigerer Reaktionstemperatur als beim Dehydrierungsprozess erhalten werden. Es treten dabei die gleichen Nebenprodukte wie bei der Dehydrierung auf, wobei die Bildung von CO_2 bei der oxidativen Dehydrierung deutlich bevorzugt ist. Dafür treten die Cracking- und Hydrogenolyseprodukte seltener und in geringen Mengen auf [163].

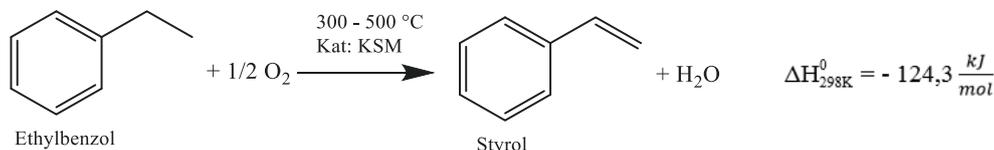


Abb. 25: Reaktionsschema der ODEB mit Angabe der Reaktionsenthalpie

In den letzten Jahrzehnten wurden Katalysatoren auf Basis verschiedener Metallverbindungen untersucht. Um die katalytische Aktivität zu erhöhen, wurden die Grundmaterialien mit weiteren meist metallischen Verbindungen modifiziert. Neben V_2O_5 zeigen auch MnO_2 und $Ce_{1-x}M_x$ Verbindungen mit $M = Al, Sn, Zr, Mn, Ni$ gute Ausbeuten [162, 164].

Der mittels DFT-Berechnung als energetisch bevorzugt identifizierte Mechanismus am V_2O_5 verläuft über eine homolytische C-H Bindungsspaltung am Sauerstoff des Metalloxids [165]. Für die C-H Aktivierung werden dabei 180 kJ mol^{-1} benötigt. Das nach der Spaltung entstandene Ethylbenzolradikal lagert sich mit dem höher substituierten C-Atom der Ethylkette an ein Sauerstoffatom an, wobei das abgespaltene Wasserstoffatom an ein weiteres Sauerstoffatom gebunden wird.

Alkhazov et al. [4] entdeckten 1972 zunächst eine Bildung von Kohlenstoff auf der Oberfläche von Al_2O_3 , der eine katalytisch aktive Phase darstellt. Schraut und Emig [5, 166] postulierten den ersten Mechanismus der oxidativen Dehydrierung, der die Polymerisation des Styrols und die Bildung von Kohlenstoff als aktive Phase beinhaltet. Sie erkannten, dass das eingesetzte Zirkoniumphosphat an sich für die Reaktion inaktiv ist. Für aktive Metalloxide, wie z.B. Vanadiumoxid, wird der Einfluss des Kohlenstoffs teilweise als

positiv oder negativ auf für die Ausbeute von Ethylbenzol beschrieben. Die Reaktion wird jedoch nicht allein durch die Redoxreaktion des Metalloxids vollzogen [167]. Irún et al. [162] fanden heraus, dass sich Kohlenstoff auf den Metallen unterschiedlich stark ausbildet. V_2O_5 neigt dabei zu vermehrter Ablagerungen als MnO_2 , auf dem sich Kohlenstoff erst bei Temperaturen um 550 °C ablagert. Grundlegend stellt sich ein Gleichgewicht durch Aufbau und Abbau des Kohlenstoffs ein. Die Vergasung des Kohlenstoffs zu CO_2 sowie dessen Bildung benötigen eine große Menge des eingesetzten Sauerstoffs. Für ein Styrolmolekül werden dabei zehn O_2 verbraucht (*Gl. F2-3*) [168].



Da sich Kohlenstoffmaterialien als aktiv für die ODEB herausgestellt haben, wurden verschiedene Allotrope als Katalysatoren untersucht. Es zeigte sich, dass wenig geordnete Materialien eine höhere Reaktivität, aber auch geringere Stabilität bei Reaktionsbedingungen aufweisen [169]. Grundlegend wirkt sich eine höhere Kristallinität positiv auf die Stabilität aus. CNTs zeigen dabei gute Resistenz gegen die Totaloxidation des Materials, aber eine höhere Reaktivität als Graphen und Graphit. Nur Carbon Nano-Onions konnten noch bessere Ausbeuten als CNTs erzielen [6]. Das Erreichen der besseren Ergebnisse wird durch den erhöhten Pyramidalisierungswinkel θ_p hervorgerufen. Dieser ermöglicht eine einfachere Generierung der aktiven Zentren. Im Vergleich hat die Reaktivität des Materials einen größeren Einfluss auf die Eigenschaften des Katalysators als die spezifische Oberfläche sowie die Porenstruktur [170, 171]. Es konnten zwar bessere Ausbeuten bei einer Vergrößerung der Oberfläche gefunden werden, diese verschwinden jedoch schnell aufgrund von Ablagerung neuer Kohlenstoffschichten. Untersuchungen der Porenstruktur zeigten beispielsweise, dass das Mikroporenvolumen innerhalb der ersten halben Stunde während der Katalyse um 70% verloren geht. Die Bildungsrate von Kohlenstoff liegt bei 430 °C in der Größenordnung der Bildungsrate des Styrols [172], welche bei geringeren Temperaturen überwiegt. Die Ablagerung in Mikroporen nimmt jedoch nur dann Einfluss auf die Katalyse, wenn Poren mit einer Weite von über 1,2 nm verstopft werden. Materialien mit kleineren Poren zeigen allgemein schlechtere katalytische Aktivität [173]. Keller et al. [174] schlussfolgerten, dass Porosität zu verzögerter Styrol-desorption führt, die den Umsatz von Ethylbenzol verringert. Andere Untersuchungen zeigten, dass zwar das Mikroporenvolumen verringert wird, das Gesamtporenvolumen jedoch erhalten bleibt [170]. Das könnte durch Ausbildung neuer Oberflächen durch Kohlenstoffablagerung bei gleichzeitigem Zusetzen von Mikroporen erklärt werden. Die Ablagerung von neuem Kohlenstoff verhindert darüber hinaus den Zugang zu bestehenden aktiven Zentren. Durch die geringere Kristallinität werden während der Vergasung aber auch neue aktive Zentren auf der Kohlenstoffschicht generiert.

Wie auch bei der oxidativen Dehydrierung von kurzkettigen Alkanen, sind die aktiven Zentren bei der ODEB nucleophile bSFG wie Chinone und Ketone. Pereira et al. [175] untersuchten die katalytische Aktivität von thermisch nachbehandelten funktionalisierten Kohlenstoffmaterial. Die Aktivität der Katalysatoren sank erst bei einer Behandlung über 700 °C . *Ex situ* Analysen mittels thermoprogrammierter Desorption (TPD) zeigten, dass die

Menge an CO abgebenden Gruppen bis zu dieser Temperatur stabil bleibt und nur thermisch labile sSFG abgebaut wurden. Untersuchungen mit XPS bestätigen diese Ergebnisse und zeigen darüber hinaus, dass bei vorher unbehandelten Kohlenstoffmaterial zuerst eine Bildung von bSFG einsetzt, die dann die Katalyse vollzieht [6, 176]. Bei vorheriger Oxidation mit O₂ bei 550 °C wird diese Aktivierungsphase übersprungen [163]. Die Reaktivität der Carbonylgruppen hängt grundlegend von der umgebenden Kohlenstoffstruktur ab. Bei sp² hybridisiertem Kohlenstoff kann eine Delokalisierung der p_z-Elektronen nach der Abstraktion des Wasserstoffatoms erfolgen, wodurch die Bildung von C-OH erleichtert wird [163].

ODEB-Mechanismus

Der für die ODEB angenommene Mechanismus basiert noch immer auf dem von Emig und Schraut postulierten Ablauf [5, 166]. Dieser wurde von den aktuell noch auf dem Thema forschenden Gruppen um Schlögl und Pereira weitgehend übernommen [84, 160, 177]. Die mittels DFT getätigten Berechnungen ermöglichen eine detailliertere Beschreibung der Elementarschritte des Katalysatorzyklus (*Abb. 26*).

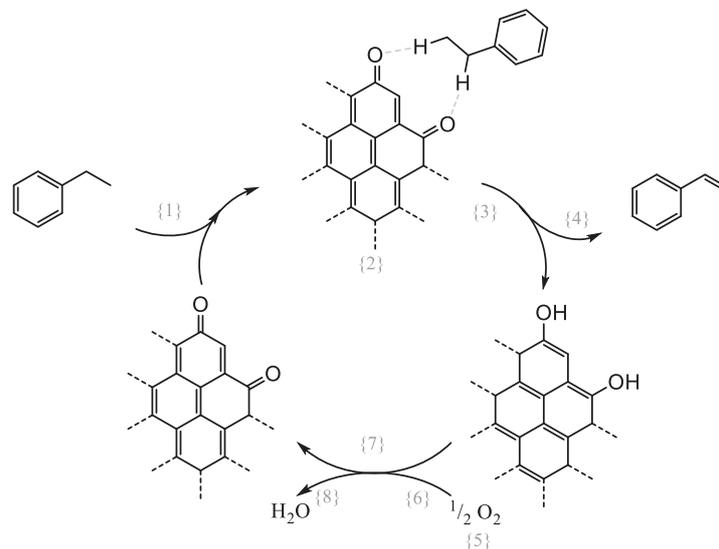


Abb. 26: Postulierter Katalysatorzyklus der ODEB an sp²-hybridisiertem Kohlenstoffmaterial

Die Reaktion folgt dabei dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus, der eine Adsorption beider Edukte an dem Katalysator vorsieht [84, 169]. Das Ethylbenzol adsorbiert dabei auf dem Kohlenstoffmaterial {1} und reagiert anschließend mit den bSFG {2}. Das Aufbrechen der C-H-Bindung ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Gleichzeitig werden die aktiven Zentren zu Hydroxylgruppen umgeformt {3}, die stationär auf dem Kohlenstoffmaterial verbleiben. Anschließend wird das gebildete Styrol desorbiert {4}. Der zugegebene Sauerstoff wird an Kanten bzw. Defekten des Kohlenstoffs aktiviert {5} und diffundiert anschließend zu den Hydroxylgruppen {6}. Dort kommt es zur Rückbildung der aktiven Zentren durch Oxidation {7} und anschließend wird das gebildete Wasser desorbiert {8}. Man erkennt, dass beide Edukte unabhängig voneinander mit dem Kohlenstoffmaterial reagieren und nicht gleichzeitig am aktiven Zentrum vorliegen müssen.

Mao et al. [153] untersuchten die Regeneration der aktiven Zentren etwas genauer. Für die Reoxidation mit dissoziierten Sauerstoffmolekülen und direkter Bildung eines

Wasserstoffmoleküls muss eine Barriere von 38 kJ mol^{-1} überwunden werden. Diese liegt deutlich niedriger als die Barriere für den ersten C-H Bindungsbruch. Insgesamt wird bei diesem Regenerationsprozess Energie frei (-65 kJ mol^{-1}). Die Barriere für die Dissoziation an einer Defektstelle liegt mit 36 kJ mol^{-1} in einem ähnlichen Bereich wie die der Reoxidation. Doch auch nicht dissoziierter Sauerstoff kann das aktive Zentrum wieder herstellen. Dafür müssen für die Elementarschritte jeweils nur geringe Aktivierungsbarrieren von maximal 32 kJ mol^{-1} überwunden werden. Dabei wird H_2O_2 freigesetzt, das jedoch energetisch 78 kJ mol^{-1} über den Edukten liegt. Durch Zerfalls des Peroxids wird diese Energie wieder freigesetzt. Diese Regeneration ähnelt dabei dem Riedl-Pfleiderer Prozess.

3 Experimenteller Teil

Für alle Experimente wurde deionisiertes H₂O verwendet und, soweit nicht anders angegeben, in Luftatmosphäre gearbeitet.

3.1 CNT-Proben

Als Grundmaterial wurden die Baytubes MIV-05-185 (Bayer AG) verwendet. Diese besitzen einen Außendurchmesser von 13 - 16 nm, 3 - 15 Wände, eine Länge von 1 - 10 µm, eine Dichte von 150 - 350 kg m⁻³ sowie eine Kohlenstoffreinheit von über 95%. Proben, die sich aus diesem Material ableiten, werden mit „CNT-“ betitelt.

Als zweites Material wurde Baytubes C150P verwendet. Diese sind ähnlich zu den MIV-05-185, wurden aber in einer anderen Produktionscharge hergestellt. Proben, die sich aus diesem Material ableiten, werden mit „CNT2-“ betitelt.

Eine Auflistung über die bei der Aktivierung und Oxidation von CNTs verwendeten Geräte ist in **Tab. 2** gegeben.

Tab. 2: Auflistung eingesetzter Geräte und Instrumente sowie deren Bezeichnung und Herstellerfirma

	Gerätebezeichnung	Firma
Massflowcontroller (MFC)	SLA5850	Brooks
MFC-Steuereinheit	WMR4000	Westphal Mess- und Regeltechnik
Ultraschallbad	USW4	Gerätetechnik Brieselang
Schwingkugelmühle	MM400	Retsch
Rohröfen	RS 80/300/11	Nabertherm
UV-Lampe	Amalgamlampe	Heraeus Noblelight
Ozongenerator	COM-AD-01	Anseros
Ozonalysator	Ozomat GM-6000-PRO	Anseros
Reaktorheizung	HTMC1 + HMSQ	Horst
Thermostat	CF40	Julabo

3.1.1 Aufgereinigte CNTs

pCNTs: 20 g MIV-05-185 Baytubes wurden unter Luftatmosphäre auf 400 °C erhitzt. Der Feststoff wurde anschließend 2 h mit 400 ml HCl (6 M) unter Rückfluss behandelt. Dabei verfärbte sich die Lösung blau. Nach dem Absaugen wurde pH-neutral gewaschen und über Nacht bei 120 °C getrocknet.

pCNTs2: Die Aufreinigung wurde analog zu den pCNTs mit 20 g Baytubes C150P durchgeführt.

3.1.2 Aktivierte CNTs

KOH + pCNTs2 Vermengung:

Imprägnierung: Zu 4 g KOH und 1 g pCNTs2 wurden 50 ml Wasser gegeben und die Suspension 15 min bei Raumtemperatur im Ultraschallbad behandelt. Dann wurde das Lösungsmittel eingengt, bis eine viskose Masse entstanden ist. Diese wurde in das Al₂O₃-Verbrennungsschiffchen überführt und das restliche Wasser bei 100 °C im Quarzreaktor entfernt.

Kugelmühle: 4 g KOH und 1 g pCNTs2 wurden 15 min in einer Schwingkugelmühle bei $v = 15$ Hz vermahlen. Dabei wurden Stahlbecher ($V = 50$ ml) und Stahlkugeln ($\varnothing = 1,0$ cm, Füllgrad = 30%, $i = 15$) verwendet.

Physikalische Vermengung: KOH wurde in einer Mörsermühle zerkleinert und anschließend mit einem Spatel unter die pCNTs2 gemischt.

Für die Aktivierungsexperimente wurde eine Mischung von 4:1 aus gemörsertem KOH und pCNTs2 hergestellt und bis zur Verwendung in einem Exsikkator über Blaugel gelagert. Eine Übersicht über die aktivierten CNTs ist in **Abb. 27** gezeigt.

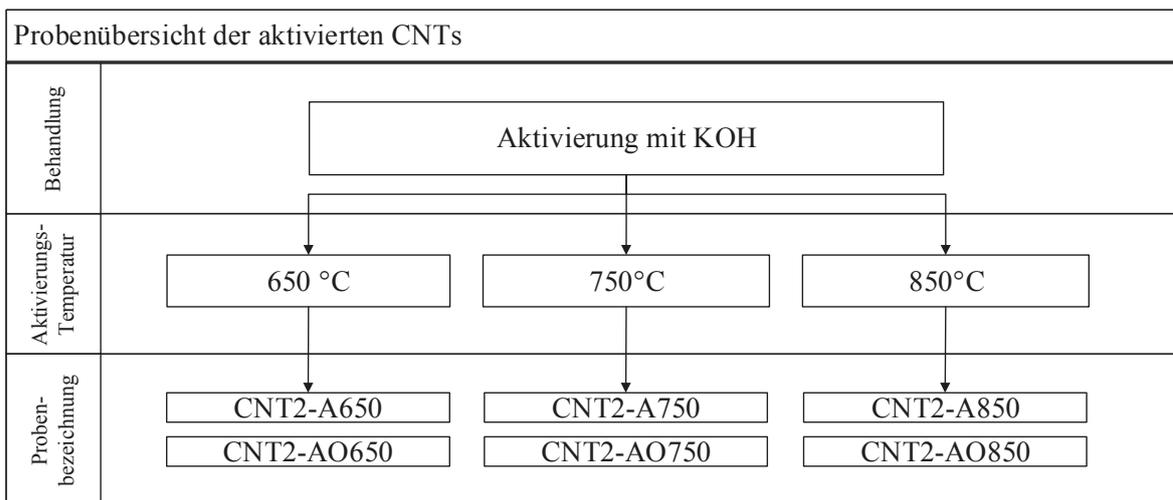


Abb. 27: Übersicht und Einteilung der aktivierten CNT-Proben

CNT2-A650, -A750, -A850: 20 g der KOH:pCNTs2-Mischung wurde in ein Al₂O₃-Verbrennungsschiffchen ($l = 10$ cm, $A\varnothing = 4$ cm) überführt und in ein horizontales Quarzrohr ($l = 100$ cm, $I\varnothing = 4$ cm) geschoben. Das Quarzrohr wurde anschließend einseitig mit einem Blasenähler und auf der anderen Seite mit einem Gasanschluss bestückt. Für eine Stunde wurde das Quarzrohr mittels Rohrofen auf 100 °C geheizt und mit N₂ gespült (MFC; $\dot{V} = 3$ l h⁻¹), um das restliche Wasser aus der KOH-Mischung zu entfernen. Anschließend wurde unter weiterer Spülung auf die Reaktionstemperatur erhöht und diese für 2 h gehalten. Während der Reaktion lagerte sich vor dem Blasenähler ein weißer Niederschlag ab. Erst nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der N₂-Strom abgestellt und die Reaktionsmischung in Wasser überführt. Dabei zeigte sich eine Gasentwicklung und teilweise ein spontanes Entzünden des weißen Niederschlags auf der Reaktorwand. Die CNTs wurden anschließend erst sauer (1 M HCl) und dann pH-neutral gewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 120 °C über Nacht.

CNT2-AO650, -AO750, -AO850: 1 g CNT-A650, -A750, -A850 wurden analog der CNT-O Probe mit O₃ in der Gasphase für 2 h oxidiert.

Tab. 3: Produktmassen der aktivierten sowie aktivierten und mit O₃ behandelten Proben [g]

	CNT2-A650	-A750	-A850	-AO650	-AO750	-AO850
PM	2,61	2,74	1,82	0,97	0,98	0,71

3.1.3 Oxidierte CNTs

Eine Übersicht über alle oxidierten CNTs sowie eine Einteilung in Gruppen anhand der Oxidationsverfahren ist in **Abb. 28** dargestellt.

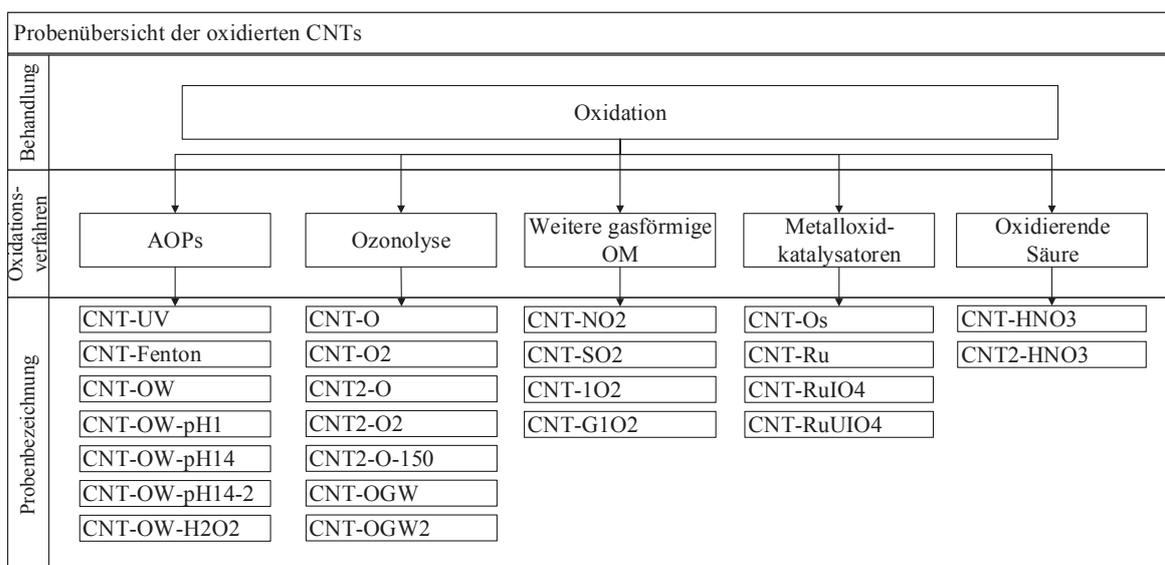


Abb. 28: Übersicht und Einteilung der oxidierten CNT-Proben

AOPs

Alle AOP-Oxidationen wurden in einem doppelwandigen Reaktor (V = 1,5 l) durchgeführt. Während der Reaktionszeit wurde der Reaktor mit auf 15 °C temperierten H₂O gekühlt. Bei allen Experimenten wurde die Suspension mit einem Magnetrührer bei 250 rpm gerührt, um ein Absetzen der CNTs zu vermeiden. Die Reaktion wurde durch Abfiltrieren des Feststoffs nach 7 h beendet. Der Feststoff wurde anschließend pH-neutral gewaschen und über Nacht bei 120 °C getrocknet.

CNT-UV: 5 g pCNTs wurden in eine Lösung von 300 ml H₂O₂ (30%) und 200 ml H₂O gegeben. In die Lösung wurde eine UV-Lampe (15 W) eingelassen. Die UV-Bestrahlung erfolgte über die gesamte Reaktionszeit.

CNT-Fenton: 5 g pCNTs wurden zu einer Lösung aus 200 ml H₂O und 1,4 g FeSO₄ · 7 H₂O gegeben. Die Suspension wurde mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Dazu wurden innerhalb von 5 h 300 ml H₂O₂ (30%) gegeben. Die Temperatur innerhalb der Reaktionsmischung wurde mittels Thermometer kontrolliert. Sie betrug stets unter 25 °C.

CNT-OW's: 5 g pCNTs wurden in 500 ml H₂O gegeben. Die Lösung wurde mit NaOH bzw. HCl so behandelt, dass der gewünschte pH-Wert erhalten wurde (**Tab. 4**). In die Suspension wurde durch eine Glasfritte ($\varnothing = 8$ cm, G3) kontinuierlich O₃ bei einem Volumenstrom von 45 l h⁻¹ O₂ (MFC) gegeben. Dabei konnte eine Verteilung der Gasbläschen über die gesamte Breite der Fritte beobachtet werden (**Anh. Abb. 1-B**). Der Verbrauch von O₃ wurde während der Reaktion mit dem Ozonanalysator überwacht. Die erzeugte Ozonkonzentration wurde über einen Bypass (**BP**) gemessen und eingestellt. Ein Verfahrensflißschema des Aufbaus ist in **Abb. 29** gezeigt.

CNT-OW-H₂O₂: Diese Probe wurde analog zu den CNT-OW's behandelt, wobei jedoch eine Mischung aus 300 ml H₂O₂ (30%) und 200 ml H₂O zum Einsatz kam.

Tab. 4: Menge der Oxidationsmittel und der Produktmassen für die mit AOP oxidierten CNT-Proben

	Oxidationsmittel	PM [g]
CNT-UV	300 ml H ₂ O ₂ (30%)	4,95
CNT-Fenton	300 ml H ₂ O ₂ (30%)	4,90
CNT-OW	10 g m ⁻³ O ₃	4,94
CNT-OW-pH1	10 g m ⁻³ O ₃	4,92
CNT-OW-pH14	10 g m ⁻³ O ₃	4,96
CNT-OW-pH14-2	10 g m ⁻³ O ₃	4,91
CNT-OW-H ₂ O ₂	10 g m ⁻³ O ₃ + 300 ml H ₂ O ₂ (30%)	4,85

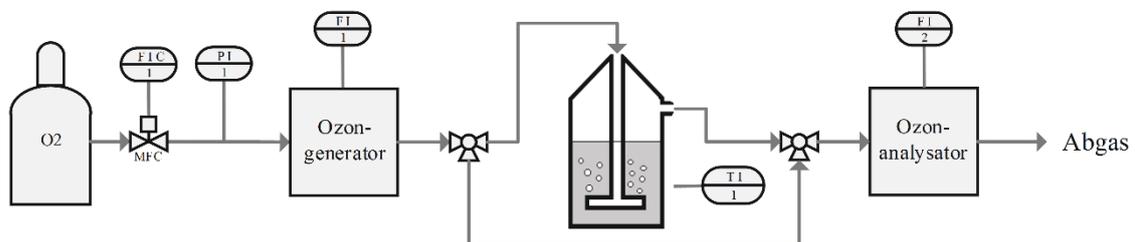


Abb. 29: Verfahrensflißschema des Laboraufbaus für die Ozonungsversuche (CNT-OW's)

Ozonolyse

CNT-O's: 5 g pCNTs wurden in einen Quarzreaktor ($l = 60$ cm; $A\varnothing = 2$ cm) mit eingebrachter Glasfritte gegeben. Durch den Reaktor wurde kontinuierlich im *upstream* Verfahren O₃ bei einem Volumenstrom von 45 l h⁻¹ O₂ (MFC) gegeben (**Tab. 5**). Der Verbrauch von O₃ wurde während der Reaktion mit dem Ozonanalysator überwacht. Die erzeugte Ozonkonzentration wurde über einen Bypass gemessen und eingestellt. Nach 7 h wurde die Reaktion beendet.

CNT-OGW's: Die Proben wurden analog zu CNT-O behandelt. Der Volumenstrom wurde dabei durch einen mit H₂O gefüllten und auf 90 °C geheizten Kolben geleitet. Der Reaktor wurde dann auf 150 °C erhitzt (HTMC1+HMSQ), um ein Kondensieren des Wasserdampfes im Reaktor zu vermeiden. Nach 7 h wurde die Reaktion beendet und eine halbe Stunde mit reinem Sauerstoff bei 150 °C gespült, um das restliche H₂O zu entfernen. Ein Verfahrensflißschema des Aufbaus ist in **Abb. 30** gezeigt.

Tab. 5: Menge des Oxidationsmittels, Reaktortemperatur und Produktmassen der mittels Ozonolyse oxidierten CNT-Proben

	O ₃ -Konzentration [g m ⁻³]	Reaktortemperatur	PM [g]
CNT-O	10	RT	4,75
CNT-O2	12	RT	4,60
CNT2-O	10	RT	4,80
CNT2-O2	12	RT	4,82
CNT-O-150	10	150 °C	4,80
CNT-OGW	10	150 °C	4,62
CNT-OGW2	12	150 °C	4,58

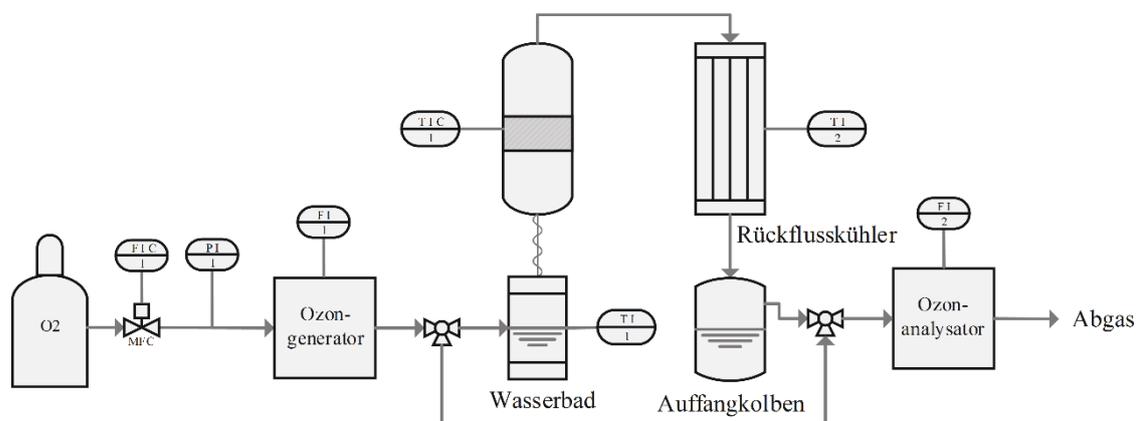


Abb. 30: Verfahrensfliessschema des Laboraufbaus für die Ozonolyseversuche mit Wasserdampf (CNT-OGW's)

Weitere gasförmige Oxidationsmittel

Die erhaltenen CNTs wurden zur Entfernung der Oxidationsmittel nach der Reaktion pH-neutral gewaschen. Anschließend wurden die Proben über Nacht bei 120 °C getrocknet.

CNT-NO₂, CNT-SO₂, CNT-G1O₂: 5 g pCNTs wurden in einen Reaktor (l = 60 cm; A₀ = 2 cm) mit eingebrachter Glasfritte gegeben. Durch den Reaktor wurde kontinuierlich im *upstream*-Verfahren O₂ geleitet (MFC; $\dot{V} = 3 \text{ l h}^{-1}$). Der Reaktor wurde dabei auf 150 °C erhitzt (HTMC1 + HMSQ). Der Gasstrom wurde durch einen darunter befindlichen Kolben geleitet. In diesem wurde Substanz I vorgelegt und tropfenweise Substanz II zugegeben (**Tab. 6**).

CNT-1O₂: 5 g pCNTs wurden in einem doppelwandigen Reaktor (V = 1,5 l) vorgelegt und mit 400 ml H₂O und 100 ml H₂O₂ (30%) versetzt. Die entstehende Suspension wurde tropfenweise mit 12 ml NaOCl versetzt. Die Reaktion wurde nach 7 h durch Absaugen der Reaktionslösung beendet.

Tab. 6: Eingesetzte Substanz- und Lösungsmittelmengen sowie die Produktmassen der mittels gasförmigen Oxidationsmitteln oxidierten CNT-Proben

	Substanz I	Substanz II	Lösungsmittel	PM [g]
CNT-NO ₂	70 ml HNO ₃	150 ml H ₂ SO ₄	-	4,92
CNT-SO ₂	20,25 g Na ₂ SO ₃	60 ml HCl	-	4,95
CNT-G1O ₂	100 ml H ₂ O ₂ (30%)	12 ml NaOCl	-	4,94
CNT-1O ₂	100 ml H ₂ O ₂ (30%)	12 ml NaOCl	400 ml H ₂ O	4,92

Oxidation mit Metalloxiden

CNT-Os, CNT-Ru, CNT-RuIO₄: 5 g pCNTs wurden in einem doppelwandigen 1,5 l Reaktor mit dem Lösungsmittel(-gemisch) und dem Katalysator vorgelegt (**Tab. 7**). Die entstehende Suspension wurde mit einem Magnetrührer bei 250 rpm gerührt und mit auf 15 °C temperiertem H₂O gekühlt. Zu dieser Suspension wurde anschließend das Oxidationsmittel gegeben (H₂O₂: 1 ml min⁻¹). Die Reaktion wurde nach 7 h durch Absaugen der Reaktionslösung beendet. Der Feststoff wurde anschließend sauer (1 M HCl) und anschließend pH-neutral gewaschen. Danach wurde der Feststoff über Nacht bei 120 °C getrocknet.

CNT-RuUIO₄: 1 g CNT-Ru wurden in einem doppelwandigen 1,5 l Reaktor mit dem Lösungsmittelgemisch und 1 g NaIO₄ vorgelegt (**Tab. 7**). Die entstehende Suspension wurde mit einem Magnetrührer bei 250 rpm gerührt und mit auf 15 °C temperiertem H₂O gekühlt. Die Reaktion wurde nach 7 h durch Absaugen der Reaktionslösung beendet. Der Feststoff wurde anschließend sauer (1 M HCl) und danach pH-neutral gewaschen. Danach wurde der Feststoff über Nacht bei 120 °C getrocknet.

Tab. 7: Eingesetzte Menge an Oxidationsmittel, Katalysator und Lösungsmittel sowie Produktmassen der mittels Metalloxid oxidierten CNT-Proben

	Oxidationsmittel	Katalysator	Lösungsmittel	PM [g]
CNT-Os	300 ml H ₂ O ₂ (30%)	41,5 mg OsO ₄ (0,3 %) + 2 ml Et ₃ N	200 ml H ₂ O	4,94
CNT-Ru	300 ml H ₂ O ₂ (30%)	12 mg RuCl ₃ · H ₂ O (0,1 %)	200 ml H ₂ O	5,02
CNT-RuIO ₄	7 g NaIO ₄	12 mg RuCl ₃ · H ₂ O (0,1 %)	230 ml CH ₃ CN, 230 ml EtOAc, 40 ml H ₂ O	5,02
CNT-RuUIO ₄	1 g NaIO ₄	-	230 ml CH ₃ CN, 230 ml EtOAc, 40 ml H ₂ O	0,85

HNO₃-Behandlung

CNT-HNO₃: 5 g pCNTs wurden mit 300 ml konzentrierter HNO₃ versetzt und auf 90 °C geheizt, dabei entstanden große Mengen gelbes Gases (*Anh. Abb. 3*). Das Gas wurde zum Auffangen von NO_x durch zwei Waschflaschen geleitet. Die Reaktion wurde nach 7 h durch Abfiltrieren der Lösung beendet. Der Feststoff wurde pH-neutral gewaschen und anschließend bei 120 °C über Nacht getrocknet. 4,70 g Feststoff wurden erhalten.

CNT2-HNO₃: Die Probe wurde analog zu CNT-HNO₃ hergestellt, wobei 5 g pCNTs₂ verwendet wurden. 4,75 g Feststoff wurden erhalten.

3.1.4 CTE-Proben

CNT2-O': 10 g pCNTs₂ wurden analog zu CNT-O behandelt.

CNT2-O350-N₂: 1 g CNT-O' wurden in einen Quarzreaktor (l = 60 cm, A₀ = 2 cm) mit eingelassener Fritte gegeben. Durch den Reaktor wurde im *downstream*-Verfahren mit $\dot{V} = 3,21 \text{ h}^{-1}$ N₂ gegeben. Für 7 h wurde der Reaktor mit einer Heizmatte (HTMC1 + HMSQ) auf 350 °C geheizt. Erst nach dem Abkühlen wurde die Zugabe des N₂ beendet.

CNT2-O350-O₂: Die Behandlung erfolgte analog zu CNT-O350-N₂ wobei 2,8 l h⁻¹ N₂ und 0,4 l h⁻¹ Luft als Gasmischung verwendet wurden.

CNT2-O350-ODEB: Die Behandlung erfolgte analog zu CNT-O350-N₂ wobei 2,8 l h⁻¹ N₂ und 0,4 l h⁻¹ Luft als Gasmischung verwendet und durch den EB-Sättiger (T = 38 °C) geleitet wurden, sodass ein Volumenstrom von 0,08 l h⁻¹ EB erhalten wurde (EB:O₂ = 1:1).

CNT2-O450-N₂: Die Behandlung erfolgte analog zu CNT-O350-O₂ bei einer Temperatur von 450 °C.

CNT2-O450-O₂: Die Behandlung erfolgte analog zu CNT-O350-O₂ bei einer Temperatur von 450 °C.

CNT2-O450-ODEB: Die Behandlung erfolgte analog zu CNT-O350-ODEB bei einer Temperatur von 450 °C.

3.1.5 In der ODEB verwendete CNTs

Die Bezeichnung der in der ODEB als Katalysator verwendeten CNTs bezieht sich auf den Namen der oxidierten und aktivierten CNTs mit dem Zusatz „-nK“ (z.B. CNT-O → CNT-O-nK).

3.2 Experimentelle Angaben zur Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol

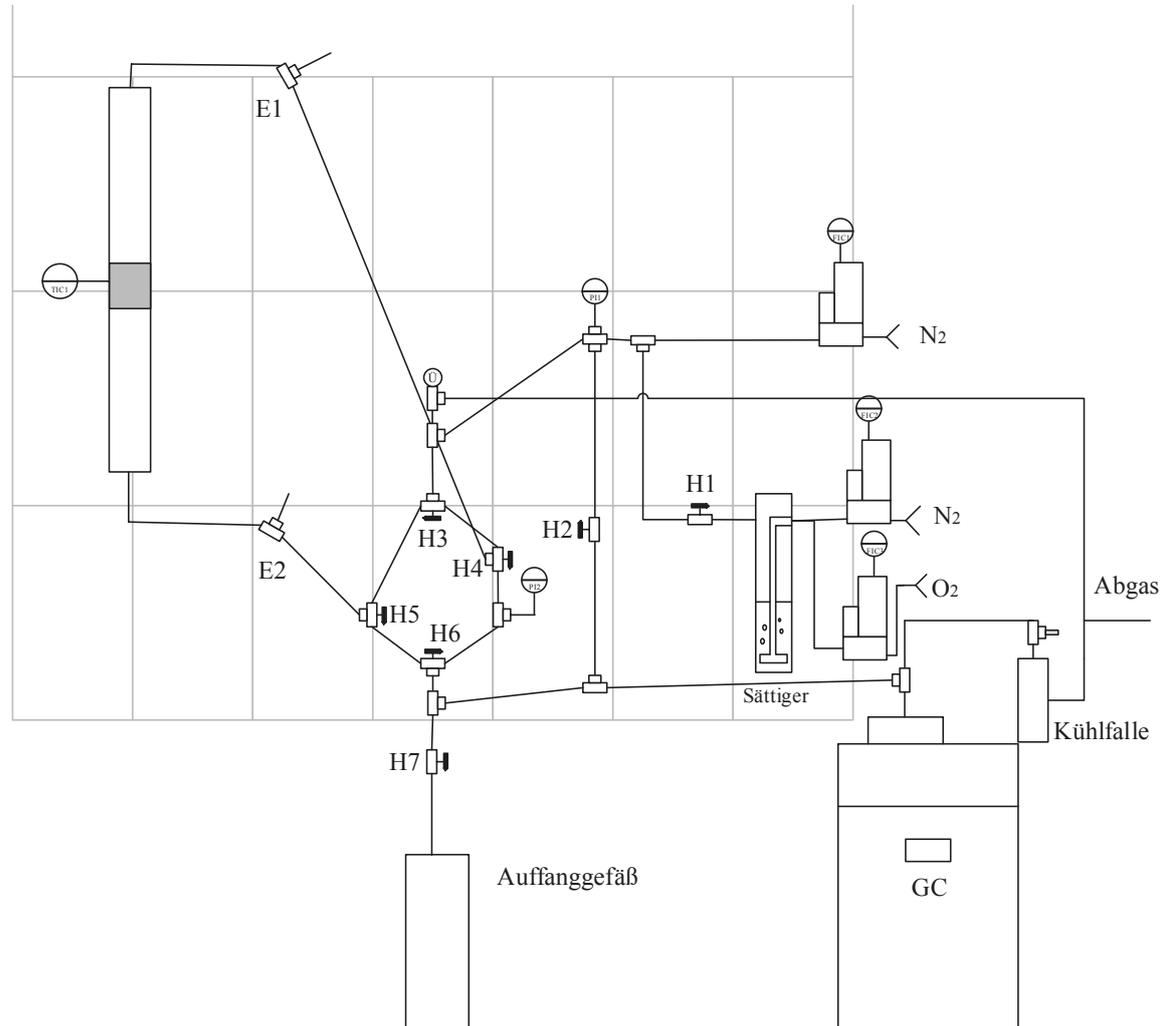


Abb. 31: Schematische Darstellung der ODEB-Laboranlage (Maßstab 1:13)

Für die ODEB wurde eine Laboranlage aufgebaut (**Abb. 31**). Dabei kamen Rohrleitungen aus Stahl (EN10216-5 TC2 1,406/4301 - $A\varnothing = 6$ mm, $I\varnothing = 4$ mm) sowie Stahlhähne und -verbinder von Swagelok zum Einsatz. Die Gaszusammensetzung wurde mittels MFC in Kombination mit einem Sättiger realisiert. Der Sättiger wurde mit einem externen Thermostat auf 38 °C geheizt. Um ein Kondensieren des Ethylbenzols, Styrols und H_2O zu vermeiden, wurde die gesamte Anlage mit einer Heizleitung (NiCr-Draht - Schniewindt) auf 120 °C beheizt. Die CNTs wurden in einem Quarzreaktor ($l = 60$ cm; $A\varnothing = 2$ cm) mit eingelassener G3-Fritte positioniert. Dieser wurde mit einer Heizmatte (HMSQ + HTMC1) beheizt und mit einer Isoliermatte ummantelt. Der Gasstrom wurde *downstream* durch die CNTs geleitet. Die Reaktion wurde kontinuierlich durchgeführt, wobei jede Temperaturstufe mindestens eine Stunde gehalten wurde, bis sich ein quasi-stationärer Zustand eingestellt hatte. Ein Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC/WLD: 6850-Agilent) wurde zur Analyse der Gaszusammensetzung eingesetzt. Als Trennsäule wurde eine Agilent 19091J-215E Säule (50 m \times 320 μ m \times $1,05$ μ m) isotherm bei 120 °C verwendet.

Tab. 8: Wegstrecke, Volumen und eingestellte Temperatur für die ODEB-Laboranlage

	Quarzreaktor	Rohrleitungen (Zu- und Ablauf Reaktor)	Rohrleitungen (BP)
Wegstrecke [cm]	60	430	210
Volumen [cm ³]	160	54	26
Temperatur [°C]	350 - 500	120	120

Berechnung der Volumenströme

Mit der Antoine-Gleichung (**Gl. G1**) ist eine Berechnung des Dampfdrucks für Ethylbenzol möglich ($A = 7,082$; $B = 1424,255$; $C = 213,206$). Bei einer Temperatur von 38 °C erhält man einen Dampfdruck von $p_{EB} = 258$ Pa [178].

$$p_{EB} = 10^{\left(A - \frac{B}{C+T}\right)} \quad (\text{G1})$$

$$\dot{V}_{EB} = p_{EB} \frac{\dot{V}_{ges}}{p_{ges}} \quad (\text{G2})$$

Bei einem Gesamtvolumenstrom $\dot{V} = 3,21 \text{ l h}^{-1}$, der durch den Sättiger gegeben wird, erhält man durch **Gl. G2** für das Ethylbenzol einen Volumenstrom von $\dot{V} = 0,081 \text{ h}^{-1}$ ($0,32 \text{ mmol h}^{-1}$) und einen Volumenstrom für Luft von $\dot{V} = 0,4041 \text{ h}^{-1}$ für ein $\dot{V}_{EB}:\dot{V}_{O_2}$ -Verhältnis von 1:1 (**Anh. Tab. 1**). Die Auswertung der Chromatogramme des GC/WLDs basierte auf **Gl. G3-G5** ($F = \text{GC-Fläche}$).

$$U = \frac{F_{EB(BP)} - F_{EB}}{F_{EB(BP)}} \cdot 100\% \quad (\text{G3})$$

$$A = \frac{F_{ST}}{F_{EB(BP)}} \cdot 100\% \quad (\text{G4})$$

$$S = \frac{F_{ST}}{F_{EB(BP)} - F_{EB}} \cdot 100\% \quad (\text{G5})$$

3.3 Analysemethoden

H₂O₂ Bestimmung durch Titration mit KMnO₄: 10 ml der Reaktionslösung wurde entnommen und auf 1 l verdünnt. Davon wurden jeweils zwei 20 ml Aliquote mit einer 0,1 M KMnO₄ Lösung titriert, bis sich die Analyselösung nicht mehr entfärbt hat.

Abbau von Metylenblau: Zu der Reaktionslösung der AOPs wurden in Abwesenheit von CNTs 0,032 g Metylenblau (0,1 mmol) gegeben. Zu den Messzeitpunkten wurden jeweils 2 ml der Reaktionslösung entfernt, in eine Küvette überführt und anschließend die UV-Vis Spektren gemessen (Perkin Elmer Lambda 35 Spektrometer).

Abbau von Salicylsäure: Zu der Reaktionslösung der AOPs wurden in Abwesenheit von CNTs 0,138 g Salicylsäure (1 mmol) gegeben. Zu den Messzeitpunkten wurde jeweils 1 ml der Reaktionslösung entfernt und in Vials überführt. Die Bestimmung der Salicylsäure und deren Reaktionsprodukten erfolgte mittels HPLC (Jasco Labor und Datentechnik GmbH Deutschland - Ofen: CO2060Plus; UV-Detektor: MD2610Plus; Pumpen: PU2080; Säule: Kromasil 100 C18; Eluent: MeOH/50 mM H₃PO₄ (40/60); pH = 2,6; Fließgeschwindigkeit: 1,5 ml min⁻¹; Volumen: 100 µl). Die Retentionszeit für

die einzelnen Substanzen waren: Salicylsäure 13,8 min; 2,3-Dihydroxy-salicylsäure 9,5 min; 2,5-Dihydroxysalicylsäure 6,6 min; Catechol 5,3 min.

Ablösen von Fragmenten: 50 mg der CNT-Proben wurden mit 3 ml KOH (2M) versetzt und anschließend 15 min im Ultraschallbad behandelt (USW4 - Gerätetechnik Brieselang GmbH). Das Ablösen der Fragmente wurde visuell durch Verfärben der Lösung zu gelb und braun nachvollzogen.

Rasterelektronenmikroskopie (**REM**): Für die REM-Aufnahmen wurde ein Zeiss Sigma VP Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop verwendet (EHT = 5 kV; WD = 4 mm; $I_{\text{Probe}} = 264 \text{ pA}$; Magnetisierung = 5 KX).

Transmissionselektronenmikroskopie (**TEM**) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (**EDX**): Die zu vermessenden Proben wurden per Ultraschall in Ethanol dispergiert. 15 μl der Lösung wurden auf ein *Lacey Fromvar*/Kohlenstoff beschichtetes TEM-Gitter (Ted Pella, Inc.; Mesh 200) gegeben. Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem FEI Tecnai G² 20 in Kombination mit einer 4 x 4 k Eagle CCD Kamera aufgenommen. Die Bildauflösung wurde mit ImageJ bearbeitet. Die EDX-Aufnahmen erfolgten mit einem Bruker Quantax 200 mit einer 127 eV Auflösung.

N₂-Physisorptionsmessung: 50 - 100 mg CNTs wurden für die Physisorptionsuntersuchung verwendet. Dabei wurde ein Autosorb iQ3 TPX Messgerät von Quantachrom eingesetzt. Vor der Messung erfolgte eine Entgasung der Proben bei 350 °C für 2 h. Die BET-Oberfläche wurde dabei anhand von fünf Punkten der Adsorptionsisotherme innerhalb von 0,05 bis 0,3 p/p_0 bestimmt. Für die Aufnahme der kompletten Isothermen wurden 15 Messpunkte für die Adsorption und 15 Messpunkte für die Desorption verwendet. Die BJH Auswertung erfolgte anhand der Desorptionmesspunkte. Für die DFT-Berechnungen wurde das Kalkulationsmodell „N₂ at 77 K on Carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)“ verwendet.

Elementaranalyse: Zur Messung der elementaren Zusammensetzung wurde ein Vario MICRO cube von Elementar verwendet. Dabei wurden 2 mg Substanz pro Messung eingesetzt. Es erfolgte täglich eine Kalibrierung durch einen Graphit-Standard. Wiederholungsversuche bei gleichbleibenden Tagesfaktoren zeigten nur geringe Streuungen für Kohlenstoff ($\Delta < 1\%$). Alle Proben wurden innerhalb von 24 h nach erneuter Trocknung bei 120 °C vermessen. Die Proben wurden zwischen der Trocknung und Vermessung in einem Exsikkator über Blaugel gelagert.

Raman-Spektroskopie: Ein HORIBA Jobin Yvon U1000 kombiniert mit einem doppelt fokussierten Argon - Ionenlaser ($\lambda = 532,11 \text{ nm}$; grün) wurde zur Messung der Raman-Spektren verwendet. Ca. 5 mg der CNT-Proben wurden dafür in eine runde Aussparung ($\varnothing = 2 \text{ mm}$, $h = 1 \text{ mm}$) eines Stahlträgers gepresst. Zur Vermessung wurde der Laser durch ein 1 mm breites Loch, ein 100 μm breiten Spalt und durch ein Objektiv mit 50facher Vergrößerung auf die gepresste CNT-Probe geleitet. Dabei kam ein 30%-Graufilter zum Einsatz. Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, an fünf Positionen der Probe wiederholt.

IR-Spektroskopie:

Ge-ATR-IR-Spektroskopie: Es wurde ein FTIR-Mikroskop iN10 von Thermo Scientific mit einem Hg-Cd-Te-Detektor und einem Ge-Kristall vermessen ($i = 256$ Messungen; Messfleck = $400 \cdot 400 \mu\text{m}$; Auflösung = 4 cm^{-1} ; Messbereich = 4000 bis 650 cm^{-1}). Die CNTs wurden dafür in eine Rinne aus Al-Folie gelegt. Vor der Messung wurde der Background des Ge-Kristalls gegen die Raumluft gemessen und anschließend der Ge-Kristall von oben in die Probe gedrückt. Zur Kontrolle wurde auch ein Spektrum der reinen Al-Folie aufgenommen.

FT-IR: Zur Aufnahme der Spektren wurden mit ein Perkin Elmer Spectrum 100 Fourier-Transformations-IR Spektrometer benutzt ($i = 4$ Messungen; Auflösung = 4 cm^{-1} ; Messbereich = $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$). Die KBr-Presslinge wurden mit wasserfreiem KBr für Spektroskopie und den CNTs in einer Presse hergestellt. Bei der Vermessung der Presslinge wurde ein Geräteaufsatz für das Durchstrahlen der Probe verwendet.

XPS: Ein Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe wurde für die Messung der XPS genutzt. Dabei wurde eine Al-K α -Quelle ($1486,7 \text{ eV}$) verwendet. Ca. 3 mg der CNT-Proben wurden auf einen Objektträger fixiert, anschließend in die Probenkammer gegeben und vermessen (Durchlassenergie = $23,5 \text{ eV}$; Detektionswinkel = 45° ; $p = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$; $E = 25 \text{ W}$; $U = 15 \text{ kV}$).

Für die Auswertung der Spektren wurde zuerst eine Basislinienkorrektur nach Shirley vorgenommen. Die Normalisierung der Spektren erfolgte anschließend am C1s-Peak für die Intensität sowie die Bindungsenergie ($\Delta < 1 \text{ eV}$). An den normalisierten Spektren wurde dann die Entfaltung der C1s- und O1s-Banden vorgenommen. Dafür wurden sechs Gaußkurven für C1s- und drei für O1s-Bande verwendet. Die Maxima wurden dabei für alle Proben bei der gleichen Bindungsenergie festgesetzt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Zusätzlich wurden weitere Schranken festgelegt, damit keine negativen Peaks generiert wurden.

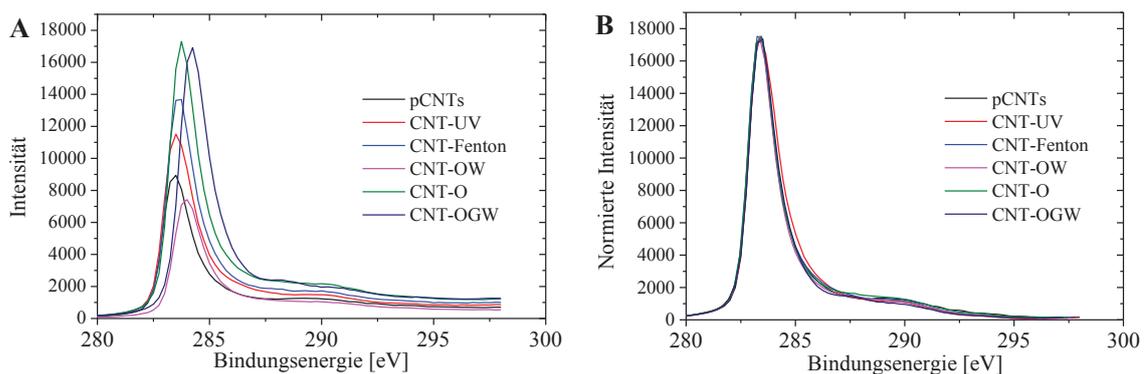


Abb. 32: (A) Darstellung einiger unbearbeiteter XPS-Spektren im Bereich der C1s-Bande
(B) Darstellung der an der x- und y-Achse normalisierten XPS-Spektren im Bereich der C1s-Bande

Die Messung wurde an zwei bzw. drei verschiedenen Positionen durchgeführt und die erhaltenen Spektren addiert, um Inhomogenitäten auszugleichen. Die Spektren wurden zuvor einzeln gesichtet, wobei keine visuell merklichen Abweichungen durch die Positionsänderung festgestellt werden konnten.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden mit einem AVANCE III mit 400,03 MHz NMR der Firma Bruker aufgenommen. Dabei wurden 20 mg Substanz in 0,5 ml CDCl_3 gelöst und innerhalb von 24 h vermessen.

TGA in Luft: Für die TGA an Luft wurde ein Shimadzu DTG-60 Simultaneous DT-TG-Apparatus verwendet. Für die Messung wurde eine Heizrate von 10 K min^{-1} und ein Volumenstrom von $\dot{V} = 1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft eingestellt. Ca. 5 mg Substanz wurden pro Messung verwendet.

TGA in He / TPD: Die TPD sowie TGA in He wurden in einem NETZSCH STA 449 F1 Jupiter durchgeführt. Vor der Messung der ca. 5 mg Substanz wurde die Messzelle zweimal evakuiert. Die Heizrate bei der Messung wurde auf 10 K min^{-1} und der Volumenstrom auf $\dot{V} = 2,4 \text{ l h}^{-1}$ He festgelegt. Für die Vermessung der TPD wurde ein QMS 403 D Aëolos (MS) Detektor verwendet, der aufgrund des Vakuums im MS ein Bruchteil des Reaktionsgases über eine $75 \mu\text{m}$ dicke Kapillare aus dem TGA-Probenraum während der Messung angesaugt hat.

Boehm-Titration: 100 mg CNTs wurden mit 25 ml Base (0,1 M NaHCO_3 , 0,05 M Na_2CO_3 , 0,1 M NaOH und 0,1 M NaOEt in EtOH) in einen verschließbaren PP-Erlenmeyerkolben überführt. Anschließend erfolgte für 15 min eine Ultraschallbehandlung (USW4-Gerätetechnik Brieselang GmbH). Danach wurde die Probe auf einer Schüttelapparatur 3 d mit 100 min^{-1} geschüttelt (VKS-75 control - Edmund Bühler GmbH). Anschließend wurde die Lösung quantitativ abgesaugt und mit H_2O in einem Maßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung wurde dann zurück in den Erlenmeyerkolben überführt und dort bis zur Titration gelagert (max. 3 d). 10 ml der Lösung wurden für die Titration gegen 0,025 M HCl mit einem G20-Compact Titrator von Mettler Toledo verwendet. Der pH-Wert wurde mit einer DG1115-SC pH-Elektrode gemessen. Die Titration erfolgte dynamisch ($dE(\text{soll}) = 4,0 \text{ mV min}^{-1}$, $V_{\text{max}} = 6 \text{ ml min}^{-1}$, $V_{\text{min}} = 0,04 \text{ ml min}^{-1}$), wobei 60 - 80% der zu erwartenden HCl -Menge vordosiert wurden. Die Bestimmung des Äquivalenzpunkts erfolgte am lokalen Minimum der ersten Ableitung der Titrationskurve. Als Endpunkt der Titration wurde der jeweils letzte Äquivalenzpunkt verwendet (ca. pH5). Dieser wurde nach 8 - 10 min erreicht. Die einzelnen Behandlungsschritte sind in *Anh. Abb. 2* gezeigt.

Um Messungenauigkeiten zu minimieren, wurden die Proben in vier Chargen vermessen. Dabei wurde jede Probe drei Mal getrennt voneinander behandelt und die abgesaugten Basen mit jeweils vier 10 ml Aliquoten vermessen. Als Referenz wurden vier Baselösungen ohne CNTs parallel zu den restlichen Proben der Charge gleich behandelt (Ultraschall + Schüttelapparatur). Die Berechnung der Stoffmenge erfolgte analog der Gleichungen (*Gl. H1-H3*), wobei der Faktor 10 aus der Vermessung der 10 ml Aliquoten (10% der Lösung) stammt.

Charge1: pCNTs, CNT-UV, CNT-Fenton, CNT-OW, CNT-O, CNT-OGW

Charge2: CNT-OW, CNT-OW-pH1, CNT-OW-pH14, CNT-OW-pH14-2,
CNT-OW-H2O2

Charge3: CNT-Ru, CNT-RuIO₄, CNT-Os, CNT-NO₂, CNT-SO₂, CNT-IO₂,
CNT-G1O₂

Charge4: CNT2-O, CNT2-O350-N₂, CNT2-O350-O₂, CNT2-3O50-ODEB, CNT2-
O450-N₂, CNT2-O450-O₂, CNT2-O450-ODEB

$$n_{\text{Carbonsäure}} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}_{\text{CNT-Probe}}} \right] = \frac{(V_{\text{Blindwert}} - V_{\text{Probe}}) [\text{ml}] \cdot \text{Titer} \cdot c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \cdot 10}{\text{Einwaage}_{\text{CNT-Probe}} [\text{g}]} \quad (\text{H1})$$

$$n_{\text{Lactone}} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}_{\text{CNT-Probe}}} \right] = \frac{(V_{\text{Blindwert}} - V_{\text{Probe}}) [\text{ml}] \cdot \text{Titer} \cdot c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \cdot 10}{\text{Einwaage}_{\text{CNT-Probe}} [\text{g}]} - n_{\text{Carbonsäure}} \quad (\text{H2})$$

$$n_{\text{Phenole}} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}_{\text{CNT-Probe}}} \right] = \frac{(V_{\text{Blindwert}} - V_{\text{Probe}}) [\text{ml}] \cdot \text{Titer} \cdot c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \cdot 10}{\text{Einwaage}_{\text{CNT-Probe}} [\text{g}]} - (n_{\text{Carbonsäure}} + n_{\text{Lactone}}) \quad (\text{H3})$$

Chemische Modifizierung:

Versuche mit Phenylhydrazin: 50 mg der CNTs wurden in einem Rundkolben (V = 100 ml) vorgelegt und anschließend mit 25 ml H₂O und 0,1 ml Phenylhydrazin versetzt. Danach wurde die Reaktionsmischung für 7 h gerührt. Die anschließende Abtrennung und das Waschen der CNTs erfolgten über einen Faltenfilter. Die Proben wurden drei Mal mit Wasser und zuletzt mit DCM gewaschen. Die Trocknung erfolgte über Nacht bei 120 °C. Die Reaktion wurde stets mit drei Proben gleichzeitig durchgeführt.

Versuche mit Ethandithiol: 50 mg der CNTs wurden in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt und anschließend 30 min mit Ar (MFC; $\dot{V} = 3 \text{ l h}^{-1}$) gespült. Danach wurden 25 ml DCM und 0,1 ml Ethandithiol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Ar für 7 h gerührt. Die anschließende Abtrennung und das Waschen der CNTs erfolgten über einen Faltenfilter. Die Proben wurden drei Mal mit DCM gewaschen. Die Trocknung erfolgte über Nacht bei 120 °C. Die Reaktion wurde stets mit drei Proben gleichzeitig durchgeführt.

Bearbeitung der Spektren

Die Untergrundentfernung der IR-Spektren erfolgte durch eine benutzerdefinierte Subtraktion anhand von 20 manuell festgelegten Ankerpunkten neben den Peaks. Bei der Raman-Spektroskopie wurde ein durchschnittlicher Wert im Bereich von 500 - 700 cm⁻¹ bestimmt und dieser vom gesamten Spektrum abgezogen. Anschließend erfolgte eine Glättung der Raman- und IR-Spektren mit der Savitzky-Golay-Methode (polynomiale Regression 2. Ordnung) in Origin 8 an 200 Punkten.

Die Raman-Spektren wurden mit einer Multi-Peakfit-Methode basierend auf Lorenz-Gleichungen entfaltet (**Gl. I1**). Für XPS-Spektren wurden Gaußfunktionen für die Teilpeaks verwendet (**Gl. I2**).

$$y = y_0 + 2 \frac{A}{\pi} * \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (\text{I1})$$

$$y = y_0 + \frac{A}{w * \sqrt{\frac{\pi}{2}}} * e^{-2 \frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (\text{I2})$$

4 Auswertung und Diskussion

Für die Verwendung von CNTs als Vollkatalysatoren für die ODEB lässt sich auf der Basis der theoretischen Grundlagen eine Behandlungsreihenfolge für die CNTs festlegen (**Abb. 33**). Zur Vermeidung von Fremdeinflüssen sollte zu Beginn eine Aufreinigung der CNTs erfolgen. Dazu werden die Röhren thermisch unter Luftatmosphäre geöffnet und anschließend die Metallcluster aus der CVD-Synthese mit HCl entfernt [179]. Zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche werden die CNTs anschließend aktiviert. Danach erfolgt die Oxidation, die die aktiven Zentren für die ODEB generiert. Die so vorbehandelten CNTs können anschließend als Katalysator eingesetzt werden.



Abb. 33: Mögliche Behandlungsreihenfolge für die CNTs zum Einsatz als Vollkatalysator

4.1 Aktivierung der CNTs

In der Literatur wurde gezeigt, dass Kohlenstoffmaterialien mit hoher spezifischer Oberfläche bessere Umsätze in der ODEB zeigen [171], aber die Langzeitstabilität aufgrund der teilweise ungeordneten Struktur nicht gegeben ist. Mit der Aktivierung ist es möglich die Struktur der CNTs zu nutzen und dann die Oberfläche durch Herauslösen von C-Atomen zu vergrößern. Der positive Einfluss der Vergrößerung erklärt sich durch die maximale Anzahl an oxidierbaren C-Atomen auf der Oberfläche ($\approx 10\%$). Erhöht man die Oberfläche der CNTs steigt dabei proportional die Menge an Sauerstoff bei einer festgelegten Masse. So könnten die CNTs bei gleicher oxidativer Behandlung aktiver für die ODEB sein.

Vor allem KOH wurde als effektives Aktivierungsreagenz herausgestellt. Es generiert prinzipiell die größten spezifischen Oberflächen und neigt weniger zur kompletten Zerstörung der Struktur im Vergleich zu ZnCl_2 [71]. Deshalb wurde sich in dieser Arbeit auf KOH beschränkt. Da bei fast allen Kohlenstoffmaterialien ein Masseverhältnis von 4:1 KOH:CNTs die besten Ergebnisse erbracht hat, wurde dieses Verhältnis für alle Experimente verwendet [8, 74]. Es entspricht einem ungefähren Volumenverhältnis von 1:1.

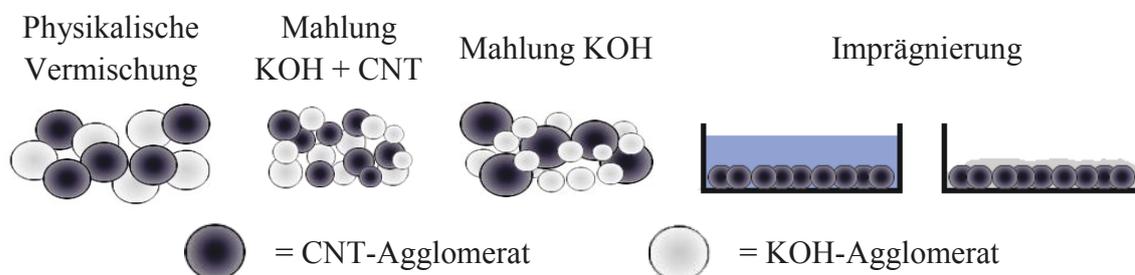


Abb. 34: Eingesetzte Vermischungsmöglichkeiten sowie Zerkleinerung der Agglomerate von KOH und CNTs für die anschließende Aktivierung der CNTs

Um die Aktivierung zu optimieren, wurden die CNTs unterschiedlich mit dem KOH vermischt. Es wurde vermutet, dass kleinere Agglomerate von CNTs und KOH zu einer

besseren Interaktion der Substanzen führt. Die Imprägnierung sollte dabei die bestmögliche Verteilung von KOH durch Diffusion in die CNT-Agglomerate ermöglichen. In der Literatur wurde beispielsweise ein positiverer Einfluss der Imprägnierung auf die spezifische Oberfläche und Porosität gegenüber physikalischer Durchmischung beschrieben [71]. Entsprechend wurden eine physikalische Vermengung mit einem Spatel, eine Behandlung von KOH und CNTs in der Schwingkugelmühle (15 min, 15 Hz) und eine Imprägnierung getestet (**Abb. 34**). Die KOH:CNTs Mischungen wurden anschließend bei 500 und 750 °C im Reaktor behandelt. Die Ergebnisse der Physisorptionsmessung mit N₂ sind in **Tab. 9** dargestellt.

Tab. 9: Einfluss der einzelnen Vermengungsverfahren auf die BET-Oberfläche der CNTs nach KOH-Aktivierung [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] (Aktivierung: 2 h; 1 g KOH:pCNTs Mischung)

	500 °C	750 °C
Physikalische Vermengung	277	853
Kugelmühle	250	745
Imprägnierung	313	451

Die Behandlungen in der Kugelmühle und die Imprägnierung führten trotz der komplexen Vorbereitung zu keiner Vergrößerung der spezifischen Oberfläche im Bezug zur manuellen Vermengung, die mit $853 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die deutlich besten Ergebnisse erzielte. Daraus lässt sich ableiten, dass beim Schmelzen des KOH eine Verteilung während der Aktivierung stattfindet, die nicht durch eine Vorbehandlung verbessert werden kann. Die geringeren spezifischen Oberflächen nach der Behandlung in der Kugelmühle können durch die mechanische Belastung der CNTs erklärt werden. Dabei kann es zum Komprimieren der Agglomerate und somit zur schlechteren Erreichbarkeit der CNTs durch Diffusion der KOH-Schmelze gekommen sein. Im Falle der Imprägnierung können der Verlust von KOH an der Gefäßwand und ein Absetzen von KOH im unteren Probenbereich beim Trocknen die Ursache für die schlechteren Ergebnisse darstellen. Ros et al. [81] fanden ähnlich starke Unterschiede mit 50% geringerer spezifischer Oberfläche für die Vorbehandlung mit Imprägnierung bei der Aktivierung von Klärschlamm. Für die Hauptversuche wurde deshalb auf die physikalische Vermengung zurückgegriffen. Die verwendeten KOH-Plättchen wurde jedoch zuvor in einer Mörsermühle zerkleinert (\varnothing KOH-Agglomerate < 1 mm).

Durch die Untersuchung bei mehreren Aktivierungstemperaturen kann eine Aussage über den Einfluss der einzelnen Reaktionen getroffen werden (Kapitel 2.2.3 - **Gl. A1-8**). Raymundo-Piñero et al. [10] konnten aufzeigen, dass die Reaktion zwischen KOH und dem Kohlenstoffmaterial bei 400 °C mit der Bildung von K₂O beginnt. Die Temperatur liegt dabei knapp über dem Schmelzpunkt für KOH (360 °C) (**Abb. 35 a**). Die Aktivierung wird in dem Bereich durch die Reaktion der CNTs mit dem freiwerdenden H₂O und somit durch die Vergasung dominiert [68]. Dabei entstehendes CO₂ wandelt K₂O in K₂CO₃ um. Bei einer Temperatur von 600 °C sollte eine komplette Umsetzung der KOH stattgefunden haben. Über 700 °C reagiert das gebildete K₂O und K₂CO₃ mit C-Atomen zu K und CO. Durch die Steuerung der Temperatur können so verschiedene Intermediate erhalten und der Gesamtmechanismus verändert werden.

Der Einfluss der Temperatur lässt sich auch visuell nachvollziehen (**Abb. 35**). Es wird bei 600 °C ein grüner Niederschlag gebildet, der sich bei 750 °C rot verfärbt. Bei höheren

Temperaturen tritt keine visuelle Änderung mehr auf. Das entstehende Kalium sollte aber ab 780 °C gasförmig werden, was einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus haben kann. Deshalb wurden 650 °C, 750 °C und 850 °C als Temperaturstufen für die Aktivierungsexperimente ausgewählt.

Nach der Behandlung sind kleine weiße Rückstände auf den CNTs zu erkennen, die sich bei Kontakt mit Wasser entzünden und auf metallisches Kalium hinweisen. Den bei der Aktivierung auftretenden Gewichtsverlust der Probe kann man anhand des sinkenden Volumens nachvollziehen (*Abb. 35 F*). Ca. 50% der CNT-Masse gehen bei der Aktivierung verloren, was mit den Ergebnissen aus der Literatur übereinstimmt [65]. Das Waschen der CNTs mit 1 M HCl anstatt mit H₂O hat nur einen geringen Einfluss auf die Porosität [74]. Es erleichtert jedoch das Entfernen von KOH und anderen K-Spezies, die die Poren der CNTs zusetzen können.

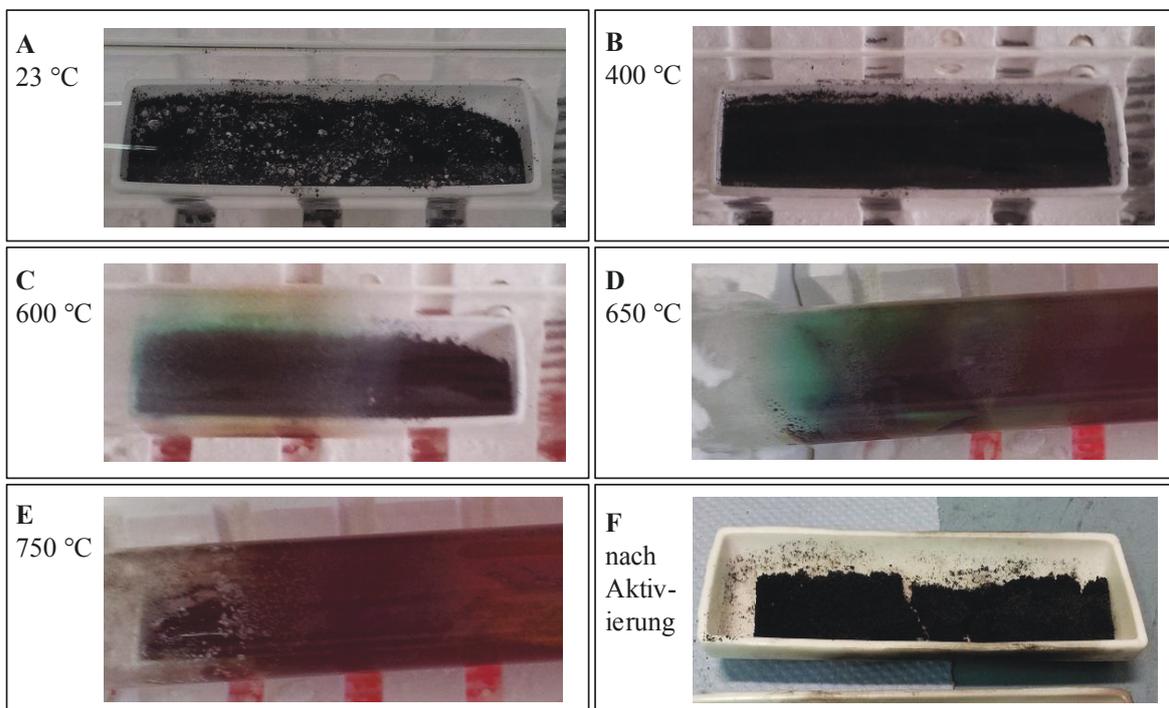


Abb. 35: Visuelle Veränderung der CNT:KOH-Mischung für unterschiedliche Temperaturen während der KOH-Aktivierung

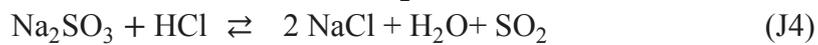
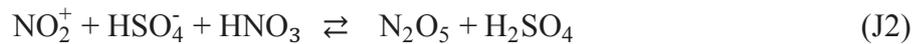
4.2 Oxidation der CNTs

4.2.1 Oxidationsmethoden

Die Bildung der aktiven Zentren für die ODEB erfolgt entweder während der Katalyse durch den zugegebenen Sauerstoff bei Reaktionstemperatur oder im Vorhinein durch oxidative Verfahren. Diese können in verschiedene Kategorien eingeteilt werden, die sich für die ODEB positiv auswirken bzw. unterschiedliche Aussagen über den Reaktionsmechanismus ermöglichen.

Um den Anteil an SFG deutlich zu erhöhen, müssen starke Oxidationsmittel verwendet werden, die defektfreie sp² hybridisierte C-Atome angreifen können. Üblicherweise wird dabei auf oxidierende Säuren wie HNO₃ zurückgegriffen. Je stärker die Oxidationsmittel jedoch sind, umso mehr werden hoch oxidierte SFG (z.B. COOH) gebildet, die für die ODEB nicht aktiv sind bzw. die Bildung von Nebenprodukten fördern [180, 181].

Als Vergleich für andere Oxidationsverfahren wurde für beide Grundmaterialien eine Probe mit HNO_3 unter Rückfluss behandelt (CNT- HNO_3 , CNT2- HNO_3). Die Entstehung von nitrosen Gasen deutete darauf hin, dass sich das für die Oxidation notwendige NO_2 und NO_2^+ gebildet hat (*Anh. Abb. 3*). Um zu untersuchen, ob tatsächlich eine Oxidation durch die gasförmigen Reagenzien stattgefunden hat, wurde eine Oxidation mit dem gebildeten NO_2 durchgeführt. Das Gas wurde durch Entwässerung von HNO_3 mit H_2SO_4 gebildet und mit einem O_2 -Strom durch die CNTs geleitet (CNT- NO_2). Mit SO_2 wurde ein vergleichbarer Versuch durch die Zersetzung von NaSO_3 mit HCl durchgeführt (CNT- SO_2). Die Reaktionen zur Bildung der Gase sind in *Gl. J1-4* dargestellt.



Reaktionen mit gasförmigen Oxidationsmitteln werden oft als vorteilhaft beschrieben, da sie eine Veränderung der Porosität mit sich bringen und vermehrt bSFG generieren [11]. Dies bezieht sich üblicherweise auf Oxidation mit O_2 bei erhöhten Temperaturen. Eine hohe thermische Belastung führt jedoch zur Zerstörung thermisch labiler SFGs. Deswegen wurde O_2 im angeregten Zustand als ${}^1\text{O}_2$ verwendet, um eine Oxidation bei Raumtemperatur zu ermöglichen. ${}^1\text{O}_2$ besitzt jedoch nur eine sehr geringe Halbwertszeit (τ). Dennoch wurde ein Versuch durchgeführt bei dem gebildetes ${}^1\text{O}_2$ aus NaOCl und H_2O_2 durch CNTs geleitet wurde (CNT-G1O2) (*Gl. J5*). Um die Limitierung durch die geringe Halbwertszeit zu minimieren, wurde der Versuch in wässriger Lösung wiederholt (CNT-1O2). In H_2O beträgt die Halbwertszeit zwar nur $2 \mu\text{s}$ [182], da das ${}^1\text{O}_2$ aber direkt in Lösung gebildet wird, sollte auch bei geringer Lebenszeit und daraus limitierter Diffusionsstrecke eine homogene Oxidation möglich sein.

Eine weitere Oxidation bei Raumtemperatur durch das Element Sauerstoff sollte mit dem reaktiveren Allotrop O_3 realisiert werden. Die Oxidation findet dabei über eine Cycloaddition statt, die an den sp^2 Bindungen im CNT-Gerüst stattfindet. Die Chemisorption des O_3 ist bei Raumtemperatur soweit bevorzugt [116], dass eine homogenere Verteilung der SFG auf den CNTs zu erwarten ist. Darüber hinaus wird durch O_3 vor allem die Bildung von bSFG beschrieben [109]. Durch den hohen Volumenstrom von 45 l h^{-1} bildete sich bei den Experimenten eine Wirbelschicht aus, die auf makroskopischer Ebene eine stetige Durchmischung der CNTs ermöglichte (CNT-O's). Zur Unterstützung der Reaktion wurde bei einigen Experimenten Wasserdampf zu dem Gasstrom gegeben (CNT-OGW's). Dies sollte zum einen die Spaltung von Ringstrukturen und zum anderen die Bildung von ${}^*\text{OH}$ ermöglichen. Zumindest letzteres wurde in der Literatur vermutet [183]. Eine erhebliche Rolle spielt dabei die Halbwertszeit des O_3 . Da bei der Zugabe von H_2O der Reaktor auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt wurde, um ein Kondensieren auf den CNTs zu vermeiden, wurde damit die Halbwertszeit stark verringert [184] (*Tab. 10*). Die Gegenwart von H_2O wird darüber hinaus auch in der Gasphase einen Einfluss haben. Ob eine geringe Halbwertszeit für die Oxidation vorteilhaft oder nachteilig ist, kann daraus nicht abgeleitet werden.

Tab. 10: Halbwertszeiten von O_3 bei verschiedenen Temperaturen in Luft und gelöst in H_2O

in Luft		gelöst in H_2O (pH 7)	
Temperatur [$^{\circ}C$]	Halbwertszeit τ	Temperatur [$^{\circ}C$]	Halbwertszeit τ
-35	18 t	15	30 min
-25	8 t	20	20 min
20	3 t	25	15 min
120	1,5 h	30	12 min
250	1,5 s	35	8 min

Aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials von 2,8 V sollten $\cdot OH$ ebenfalls an den defektfreien sp^2 hybridisierten C-Atomen der CNTs addieren können. Trotz des großen Oxidationspotentials werden dabei im ersten Reaktionsschritt C-OH Gruppen gebildet. Für diese Arbeit wurden drei AOPs ausgewählt, die die Radikale auf unterschiedliche Weise und Geschwindigkeit freisetzen. Die Kombination aus UV-Bestrahlung und H_2O_2 ermöglicht eine langsame Generierung der $\cdot OH$ und eine Oxidation ohne Eintrag von Fremdstoffen (CNT-UV). Die Radikale können jedoch nur außerhalb der CNT-Agglomerate gebildet werden und erreichen vermutlich aufgrund der geringen Halbwertszeit nicht alle CNTs (Abb. 36). Die Bildung innerhalb der Agglomerate wird durch das Fenton-Reagenz ermöglicht, da das Fe^{2+} durch Diffusion in die Agglomerate transportiert wird (CNT-Fenton). Zusätzlich wurde O_3 als Precursor für $\cdot OH$ verwendet, um die Effizienz der Radikale gegenüber dem O_3 und damit den Einfluss des Oxidationspotentials bewerten zu können. Dabei wurde O_3 durch eine G3-Fritte in die wässrige CNT-Suspension eingeleitet (CNT-OW's). Der Volumenstrom sowie die O_3 -Konzentration wurden analog zu den Ozonolyseversuchen eingestellt. Inwieweit O_3 gelöst oder als Gas in die Agglomerate der CNTs vordringt, kann nicht abgeschätzt werden. Die Verteilung der $\cdot OH$ sollte jedoch besser als bei der UV-Bestrahlung sein.

Die Umwandlung von O_3 in $\cdot OH$ ist aufgrund des Reaktionsmechanismus stark pH-Wert abhängig (Kapitel 2.2.4.4 - Gl. E1-E6). Je größer die Konzentration an $\cdot OH$ in der Lösung ist, umso schneller wird O_3 abgebaut. Deshalb wurde bei den Ozonungsversuchen der pH-Wert variiert. Darüber hinaus wurde ein Versuch mit H_2O_2 als Initiator durchgeführt.

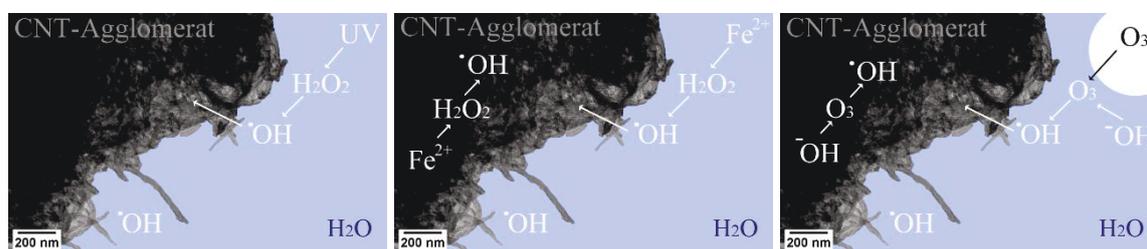


Abb. 36: Bildung der $\cdot OH$ innerhalb und außerhalb der CNT-Agglomerate in wässriger Lösung bei den ausgewählten AOPs (von links nach rechts: UV/ H_2O_2 , Fenton-Reaktion, Ozonung)

Bei den Oxidationen von Kohlenstoffmaterialien wurde bisher keine selektive Generierung spezifischer SFGs beschrieben. Vielmehr gibt es nur Tendenzen zu höher oder niedriger oxidierten Gruppen aufgrund von Oxidationen in Gas- oder Flüssigphase bzw. aufgrund von starken oder schwachen Oxidationsmitteln. Durch die Verwendung von Metalloxiden der 8. Nebengruppe sollten jedoch selektiv vicinale Phenolgruppen generiert werden können.

Diese Gruppen sind Teil des Katalysekreislaufs der ODEB (Kapitel 2.2.8 - **Abb. 26**) und sollten durch O_2 bei Reaktionstemperatur in die aktiven Zentren umgewandelt werden. Die Reaktion mit OsO_4 und RuO_4 ist für Olefine lange bekannt, wurde für CNTs aber bisher nur selten beschrieben. Beispielsweise berichteten Rasheed et al. [185] vom Carboxylieren durch RuO_4 mit $NaIO_4$. Um die weitere Oxidation der Hydroxylgruppen zu verhindern, wurde jeweils ein Experiment mit H_2O_2 als Kooxidant für OsO_4 und RuO_4 in wässriger Lösung durchgeführt (CNT-Ru, CNT-Os). H_2O_2 reoxidiert dabei die Metallspezies nach der Hydroxylierung zu der Ausgangsverbindung, ohne die CNTs zu verändern. $NaIO_4$ wird hingegen für die Spaltung der Bindung zwischen den Hydroxylgruppen verwendet. Für RuO_4 wurde ein solcher Versuch in der typischen Lösungsmittelkombination 230 ml CH_3CN , 230 ml EtOAc und 40 ml H_2O durchgeführt (CNT-Ru IO_4), da bei der C-C Bindungsspaltung Ketone generiert werden, die die aktiven Zentren für die ODEB darstellen.

4.2.2 Verbrauch des Oxidationsmittels

Für ausgewählte Oxidationsmethoden wurde der Abbau der Oxidationsmittel zur Einschätzung der Effizienz untersucht. Bei den meisten Reaktionen muss eine sehr kurzlebige, reaktive Spezies gebildet werden, die die eigentliche Oxidation der CNTs ermöglicht. Aufgrund der geringen Halbwertszeit der Reagenzien, konnte der Verbrauch nicht parallel bei der Behandlung der CNTs bestimmt werden. Im Falle der AOPs wurde deshalb die Bildung von $\cdot OH$ durch Modellsubstanzen untersucht, um abschätzen zu können, inwieweit die einzelnen AOPs das eingesetzte Oxidationsmittel umformen können.

4.2.2.1 Abbau von O_3

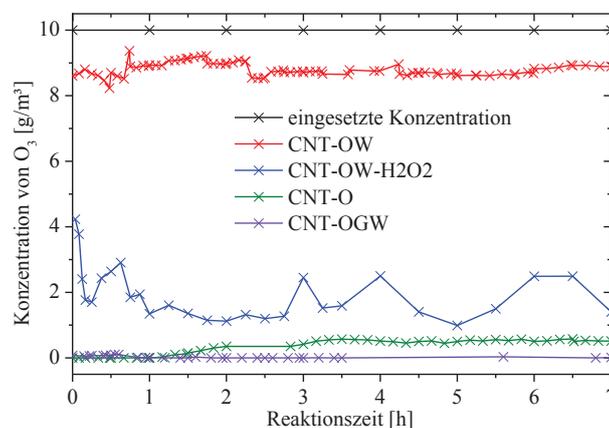


Abb. 37: Detektierte Menge O_3 im Abgasstrom bei der Generierung der Ozonolyse- und Ozonungsproben bestimmt mittels Ozonanalysator ($45 \text{ l h}^{-1} O_2$; $10 \text{ g m}^{-3} O_3$)

Mit einem nachgeschalteten Ozonanalysator wurde der Abbau von O_3 verfolgt. Die eingesetzte Menge an O_3 wurde über einen verschließbaren BP ebenfalls mit dem Analysator bestimmt und der Generator mit der Leistung so eingestellt, dass die gewünschte Konzentration an O_3 in den $45 \text{ l h}^{-1} O_2$ erhalten wurden. In **Abb. 37** ist der Abbau für die Ozonolyse mit und ohne Wasserdampf, für die Ozonung bei pH7 sowie mit H_2O_2 für die Versuche mit einer Ausgangskonzentration von 10 g m^{-3} gezeigt. Man erkennt, dass die Ozonolyse das Oxidationsmittel allgemein sehr effizient umsetzt und sich der Zusatz von Wasserdampf erst bei einer Reaktionszeit von über 1 h positiv auf den Abbau auswirkt. Die

Ozonung ohne Zusatz von $\cdot\text{OH}$ oder anderer Initiatoren weist nur einen geringen Abbau des O_3 auf. Durch Einleiten von O_3 in H_2O_2 -haltiger Lösung nimmt die Menge an detektierbarem O_3 deutlich ab.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Ozonung ist in **Abb. 38** dargestellt. Gemäß des Mechanismus sinkt die detektierbare O_3 -Menge durch Zugabe von $\cdot\text{OH}$. Bei eingesetzten $0,25 \text{ mol NaOH}$ wird ein Wert von $4,2 \text{ g m}^{-3} \text{ O}_3$ erhalten, der auf eine erhöhte Bildung von $\cdot\text{OH}$ schließen lässt. Darüber hinaus wurde der Einfluss von CNTs auf den Abbau von O_3 in H_2O bei verschiedenen pH-Werten getestet (**Abb. 38 B**). Bei pH7 wird ca. $1,5 \text{ g m}^{-3}$ und bei pH1 1 g m^{-3} mehr O_3 durch die Anwesenheit von CNTs abgebaut. Für hohe pH-Werte verschwindet der Effekt. Bei pH14 wird sogar weniger O_3 durch die CNTs umgesetzt.

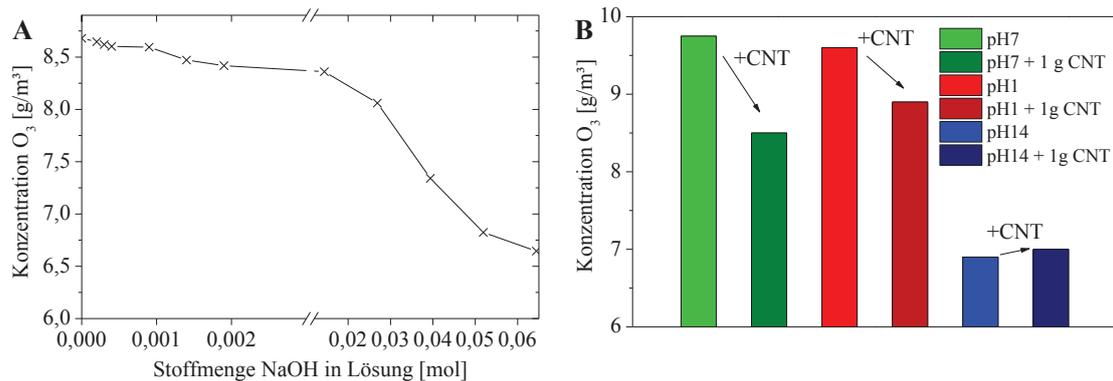


Abb. 38: Detektierte Menge O_3 im Abgasstrom während der Ozonung in wässriger Lösung (A) in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an NaOH und (B) in Abhängigkeit des pH-Wertes sowie dem Zusatz von CNTs ($45 \text{ l h}^{-1} \text{ O}_2$; $10 \text{ g m}^{-3} \text{ O}_3$)

Tab. 11: Eingesetzte und umgesetzte Menge an O_3 bei den Oxidationen der CNTs durch Ozonung und Ozonolyse sowie Menge an umgesetzten O_3 pro C-Atom in 5 g CNTs

CNT-Probe	eingesetzte O_3 -Menge		umgesetzte O_3 -Menge			Umgesetzte O_3 -Menge / C-Atom
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[%]	[%]
CNT-OW	3,2	66,7	0,39	8,1	12	1,9
CNT-OW-pH1	3,2	66,7	0,47	9,7	15	2,3
CNT-OW-pH14	3,2	66,7	0,98	20,4	31	4,9
CNT-OW-H ₂ O ₂	3,2	66,7	2,59	54,0	81	12,9
CNT-O	3,2	66,7	3,10	64,8	97	15,6
CNT-O ₂	3,52	80	3,38	76,8	96	18,5
CNT ₂ -O	3,2	66,7	3,00	62,5	94	15,0
CNT ₂ -O ₂	3,52	80	3,17	72,0	90	17,3
CNT-O-150	3,2	66,7	3,20	66,7	100	16,0
CNT-OGW	3,2	66,7	3,20	66,7	100	16,0
CNT-OGW ₂	3,52	80	3,38	80,0	100	19,2

Die eingesetzte und umgesetzte Menge an O_3 für alle Oxidationen mittels Ozonolyse und Ozonung ist in **Tab. 11** dargestellt. Die verbrauchte Menge entspricht dem gemittelten Verbrauch über die 7 h Reaktionszeit. Schwankungen können auf Adsorption von O_3 in der Apparatur sowie Erwärmung des Analysators und Generators zurückgeführt werden. Man

erkennt, dass die Reaktionen mit O_3 in der Gasphase deutlich effektiver das Oxidationsmittel abbauen, als in der Flüssigphase.

4.2.2.2 Titration von H_2O_2 mit $KMnO_4$

Für die AOPs wurde die Menge des H_2O_2 durch eine Titration mit $KMnO_4$ bestimmt. Dies ermöglicht eine Aussage darüber, wie viele $\cdot OH$ theoretisch gebildet werden können. Für die Ozonung wurde die Analyse ebenfalls durchgeführt, da sich H_2O_2 bei erhöhter Konzentration von $\cdot OH$ als Kopplungsprodukt bilden kann.

Für die Bestimmung wurden 10 ml (2%) der Reaktionslösung entnommen und in einem Maßkolben auf 1 l verdünnt. Davon wurden jeweils zwei 20 ml Aliquote mit 0,1 M $KMnO_4$ titriert. Zwischen den Aliquoten gab es stets nur geringe Abweichungen ($\Delta < 5\%$). Die Ergebnisse der Titration stammen aus Wiederholungsversuchen, da erhebliche Mengen des Oxidationsmittels durch die Analyse entfernt wurden. Die entnommene Menge der Reaktionslösung wurde dabei nicht wieder aufgefüllt, da es sonst zu einer Verdünnung der Lösung gekommen wäre. Somit blieb die Konzentration des Oxidationsmittels konstant. Da die Lösung ohne CNTs entnommen wurde, stieg jedoch die Konzentration des Substrates durch die Entnahme.

In **Abb. 39** sind die Ergebnisse der H_2O_2 -Bestimmung dargestellt. Die UV/ H_2O_2 -Reaktion weist dabei den geringsten Abbau mit 0,132 mol (4%) auf. Werden bei der Reaktion unaufgereinigte CNTs verwendet, wird das eingesetzte H_2O_2 (300 ml H_2O_2 (30%) $\cong 2,93$ mol) innerhalb von 6 h abgebaut. Grund dafür sind die Metallverbindungen, die als Katalysatoren bzw. Stabilisatoren bei der CVD-Synthese der CNTs eingesetzt wurden. Für die Baytubes sind das vor allem Co, Mn, Al_2O_3 und MgO. Diese scheinen das H_2O_2 in einer Fenton ähnlichen Reaktion das H_2O_2 abzubauen (CNT-UV* in **Abb. 39**). Bei der Behandlung der CNTs mittels Fenton-Reaktion wurde das gebildete H_2O_2 deutlich schneller abgebaut. Bei kompletter Zugabe des H_2O_2 zu Beginn kommt es zu einem Abbau innerhalb der ersten 2 h und zu einer Wärmeentwicklung ($T = 50$ °C). Wurde wie bei CNT-Fenton das H_2O_2 mit einer Geschwindigkeit von 1 ml min^{-1} zugegeben, blieb die Temperatur annähernd konstant und es bildete sich eine konstante Konzentration an H_2O_2 von $0,4 \text{ mol l}^{-1}$ in der Lösung bis zum Ende der Zugabe aus. Eine Bildung von H_2O_2 während der Ozonungsexperimente konnte nicht festgestellt werden.

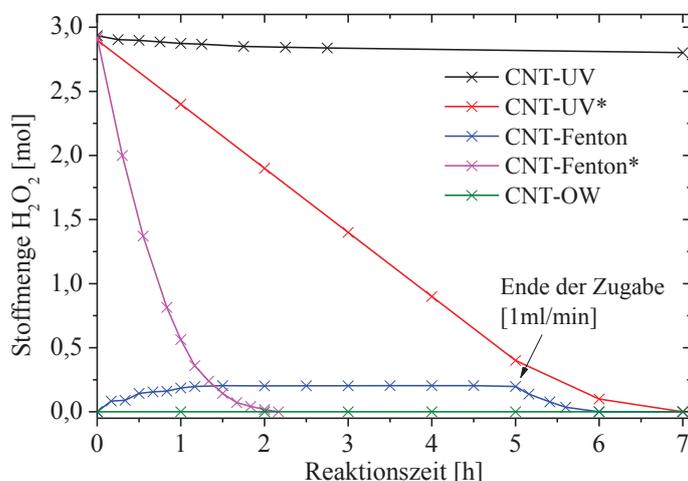


Abb. 39: Mit $KMnO_4$ bestimmte Stoffmenge von H_2O_2 bei der Oxidation der CNTs mit AOP (CNT-UV*: Verwendung unaufgereinigter CNTs, CNT-Fenton*: Zugabe der gesamten Menge H_2O_2 zu Beginn der Reaktion)

Bei der Verwendung von RuO_4 und OsO_4 wurde das H_2O_2 ebenfalls mit einer Geschwindigkeit von 1 ml min^{-1} zugegeben. Eine starke Blasenbildung wies darauf hin, dass das H_2O_2 nicht allein durch die Rückreaktion der M^{IV} zur M^{VIII} Spezies verbraucht wurde. Kurz nach Zugabe konnte auch kein H_2O_2 mehr in der Lösung bestimmt werden. Theoretisch wären durch die Menge an H_2O_2 über 300 Reaktionszyklen pro C-Atom möglich.

In **Tab. 12** ist neben der umgesetzten Stoffmenge H_2O_2 auch die daraus theoretisch mögliche Menge an $\cdot\text{OH}$ angegeben. Für die UV-Behandlung können aus einem Molekül H_2O_2 durch Bindungsspaltung zwei Radikale generiert werden. Bei der Fenton-Reaktion wird hingegen nur ein $\cdot\text{OH}$ gebildet. Darüber hinaus wird für die Rückbildung des Fe^{3+} zum katalytisch aktiven Fe^{2+} ebenfalls ein Molekül H_2O_2 benötigt. Weiterhin wird beschrieben, dass oxidierte Kohlenstoffmaterialien unter Reduktion der SFG die Oxidation von Fe^{2+} hervorrufen [186]. Das würde zum einen die gewünschten Gruppen zerstören und zum anderen H_2O_2 für die Rückreaktion des Fe^{3+} verbrauchen. Gebildete $\cdot\text{OH}$ können ebenfalls Fe^{2+} oxidieren (Kapitel 2.2.4.4 - **Gl. D3**). Es lässt sich schlussfolgern, dass die Radikalausbeute maximal 50% betragen kann, solange alle Nebenreaktionen nicht stattfinden. Bei der Ozonung werden zwei Moleküle O_3 für ein $\cdot\text{OH}$ benötigt (Kapitel 2.2.4.4 - **Gl. E1 + E3**), wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass die primär gebildete Spezies $\cdot\text{OOH}$ nicht auch mit den CNTs reagiert. Dennoch können durch den Einsatz der geringen Menge O_3 gegenüber dem H_2O_2 nur wenig Radikale gebildet werden. Bezieht man die theoretische Radikalmenge auf die Anzahl an C-Atomen in 5 g CNTs (416 mmol), erkennt man für die Ozonung, dass maximal 1% der C-Atome oxidiert werden können.

Tab. 12: Eingesetzte und umgesetzte Menge von H_2O_2 , theoretisch mögliche Menge an $\cdot\text{OH}$ bei den AOPs und Menge an generierten $\cdot\text{OH}$ pro C-Atom in 5 g CNTs (* bezogen auf umgesetzte O_3 Menge)

CNT-Probe	eingesetzte	umgesetzte		Menge	$\cdot\text{OH}/\text{C-Atom}$
	H_2O_2 -Menge	H_2O_2 -Menge		$\cdot\text{OH}$	
	[mol]	[mol]	[%]	[mol]	[%]
CNT-UV	2,93	0,132	4	0,264	63
CNT-Fenton	2,93	2,93	100	1,465	352
CNT-OW*	-	0	-	0,004	1

4.2.2.3 Entfärbung von Methylenblaulösung durch $\cdot\text{OH}$

Durch die Zersetzung von H_2O_2 kann keine direkte Aussage über die Bildung von $\cdot\text{OH}$ getätigt werden. Deshalb wurden zwei Modellsubstanzen mit AOP behandelt, die durch $\cdot\text{OH}$ abgebaut werden aber gegenüber O_2 und H_2O_2 stabil sind. Solche Modellsubstanzen werden als Dosimeter bezeichnet und ermöglichen quantitative Analysen von Radikalen mit geringem Aufwand. Typische Dosimeter sind DMSO, DMPO, Iodid, Fricke Dosimeter ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), Terephthalsäure und Salicylsäure [187]. Sie unterscheiden sich grundlegend durch ihre Selektivität gegenüber $\cdot\text{OH}$ sowie ihrer Bestimmungsmethode. Das Fricke-Dosimeter ist beispielsweise leicht einsetzbar und besitzt eine hohe Auffangkapazität, reagiert jedoch unselektiv. DMPO ist hingegen selektiv, benötigt aber eine aufwendigere Analytik mittels Elektronenspinresonanz [133]. In dieser Arbeit wurde sich auf Methylenblau für eine schnelle und einfache Analyse und auf Salicylsäure für eine spezifische Analyse des Abbaus und der gebildeten Produkte fokussiert.

Die Reaktion mit dem Farbstoff Methyleneblau ermöglicht eine Analyse durch die Aufnahme von UV-Vis-Spektren. Darüber hinaus kann visuell der Reaktionsverlauf verfolgt werden (*Anh. Abb. 4*). Die Abbaureaktion ist in *Abb. 40* dargestellt [188]. Die $\cdot\text{OH}$ öffnen dabei die zentrale Ringstruktur und zerstören das konjugierte System [189]. Zur genauen Quantifizierung der $\cdot\text{OH}$ ist die Analyse nicht geeignet, da sich Folgereaktionen anschließen, die ebenso Radikale verbrauchen und zu farblosen Produkten führen. Es kann jedoch bestimmt werden welche der AOPs die Modells substanz am schnellsten abbaut.

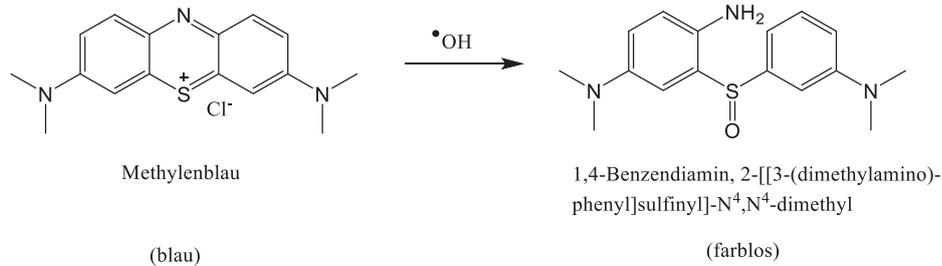


Abb. 40: Abbaureaktion von Methyleneblau durch $\cdot\text{OH}$ in wässriger Lösung

Die Menge an Methyleneblau wurde auf 0,1 mmol festgesetzt, da dies zu einer tiefblauen Lösung geführt hat. Die Analyse erfolgte in Abwesenheit von CNTs, um eine Substratkonkurrenz zwischen beiden Stoffen zu vermeiden. Bei Zugabe von 5 g CNTs würden die Radikale sonst statistisch bevorzugt mit den CNTs reagieren. Für die Analyse der Methyleneblaukonzentration wurde die Extinktion bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ ausgewertet. Dies entspricht dem größten Absorptionsmaximum (*Anh. Abb. 5*). Die Ergebnisse der Untersuchung sind in *Abb. 41* dargestellt.

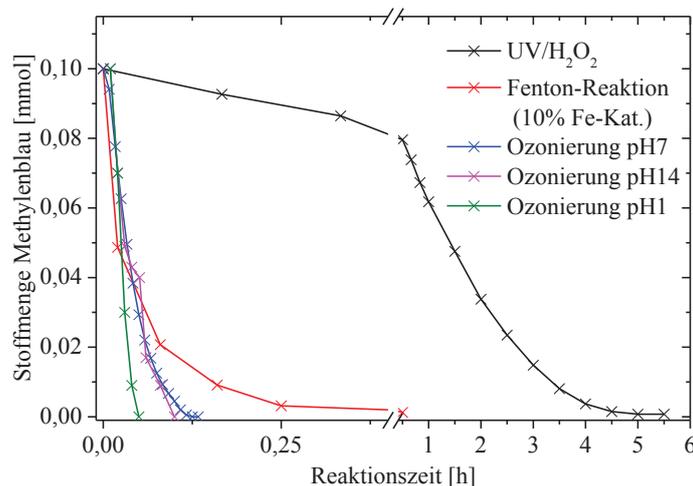


Abb. 41: Durch UV-Vis bestimmter Abbau von Methyleneblau durch $\cdot\text{OH}$ für ausgewählte AOP (0,1 mmol Methyleneblau; 3,2 mol H_2O_2 bzw. 10 g m^{-3} O_3 in 45 l h^{-1} O_2 ; 500 ml wässrige Lösung)

Im Vergleich zum Abbau von H_2O_2 zeigt sich ein ähnlicher Verlauf. Die Reaktion unter UV-Bestrahlung benötigt mehr als 4 h, um die 0,1 mmol Methyleneblau abzubauen. Bei der Fenton-Reaktion hingegen musste die Masse des Katalysators auf 10% der eigentlichen Reaktion (CNT-Fenton) minimiert werden, um einen schrittweisen Abbau aufnehmen zu können. Bei der kompletten Katalysatormasse wurde die Lösung direkt durch 1 ml H_2O_2

entfärbt. Der Abbau des Metylenblaus bei den Ozonungsreaktionen zeigte eine unerwartet höhere Geschwindigkeit bei niedrigen pH-Werten. Die 0,01 mmol werden bei pH1 doppelt so schnell abgebaut als bei pH7. Im basischen pH-Bereich blieb die Abbaugeschwindigkeit zu pH7 unverändert. Das widerspricht zum einen dem Reaktionsmechanismus, bei dem $\cdot\text{OH}$ zur Bildung von $\cdot\text{OH}$ benötigt werden und zum anderen den Ergebnissen des O_3 -Abbaus. Die Ergebnisse waren jedoch ohne große Abweichung reproduzierbar. Beim Einsatz von H_2O_2 als Initiator für die $\cdot\text{OH}$ -Generierung konnte die Abbaugeschwindigkeit gegenüber der Untersuchung bei pH1 noch einmal verdoppelt werden.

4.2.2.4 Abbau von Salicylsäure durch $\cdot\text{OH}$

Als zweite Modellsubstanz wurde Salicylsäure ausgewählt. **Abb. 42** zeigt die Reaktion der Salicylsäure, basierend auf der Hydroxylierung der 3- und 5-Position des aromatischen Rings [187].

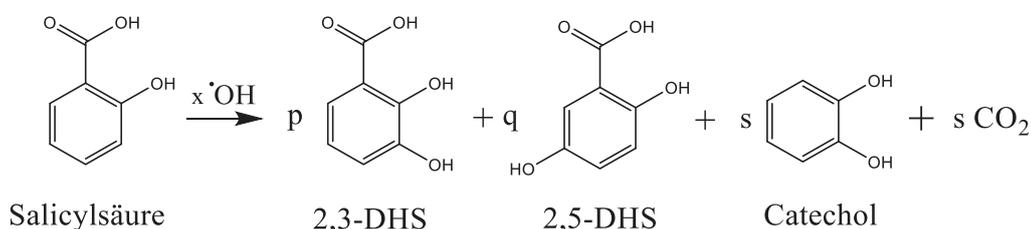


Abb. 42: Abbaureaktion von Salicylsäure durch $\cdot\text{OH}$ in wässriger Lösung (2,3-DHS: 2,3-Dihydroxysalicylsäure, 2,5-DHS: 2,5-Dihydroxysalicylsäure)

Die dabei nebeneinander vorliegenden Substanzen können mittels HPLC voneinander getrennt werden. Zur quantitativen Bestimmung wurde ein Fluoreszenzdetektor verwendet, der eine große Sensitivität für die vorliegenden Aromaten aufweist [190].

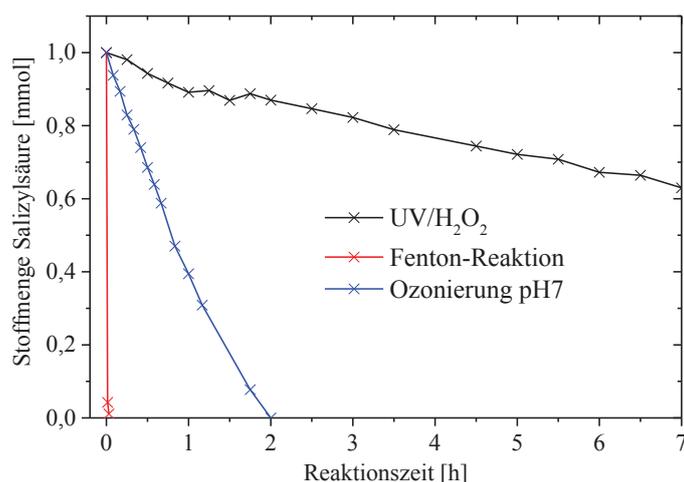


Abb. 43: Durch HPLC bestimmter Abbau von Salicylsäure durch $\cdot\text{OH}$ für ausgewählte AOP (1 mmol Salicylsäure; 3,2 mol H_2O_2 bzw. $10 \text{ g m}^{-3} \text{ O}_3$ in $45 \text{ l h}^{-1} \text{ O}_2$; 500 ml wässrige Lösung)

Für den Abbau der Salizylsäure zeigte sich ein ähnlicher Verlauf wie bei der Entfärbung des Metylenblaus (**Abb. 41**). Die UV-Behandlung des H_2O_2 sorgt nur für einen Umsatz von 62% des 1 mol Salicylsäure. Durch Verwenden des Fenton-Reagenz erhält man einen Komplettabbau bei Zugabe von nur 1 ml H_2O_2 (Zugabe: 1 ml min^{-1}). Die Geschwindigkeit der Reaktion lässt sich dabei jedoch nur schlecht abschätzen, da der Messwert aufgrund der

HPLC-Trennung nicht direkt erhalten werden kann. Die Ozonung bei pH7 baut innerhalb von 2 h 1 mol Salicylsäure ab und liegt dabei mit seiner Abbaugeschwindigkeit zwischen den anderen beiden AOPs. Auf die Quantifizierung der einzelnen Nebenprodukte wurde verzichtet, da vor allem der Mechanismus für die Bildung von Catechol nicht aufgeklärt ist und man so die Menge an $\cdot\text{OH}$ rückwirkend nicht extrapolieren kann. Darüber hinaus kann mittels Fluoreszenz der Grad an Mineralisierung der Produkte nur schwer abgeschätzt werden. Es wurden jedoch für alle AOPs die typischen Abbauprodukte gefunden, sodass bei allen drei AOPs nachweislich $\cdot\text{OH}$ gebildet wurden. Bei der Ozonung treten dabei je nach eingestelltem pH-Wert unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten und unterschiedliche Produktverteilungen auf (**Abb. 44**). Daraus lässt sich vermuten, dass auch bei den CNTs eine unterschiedliche Verteilung der SFG eintreten kann.

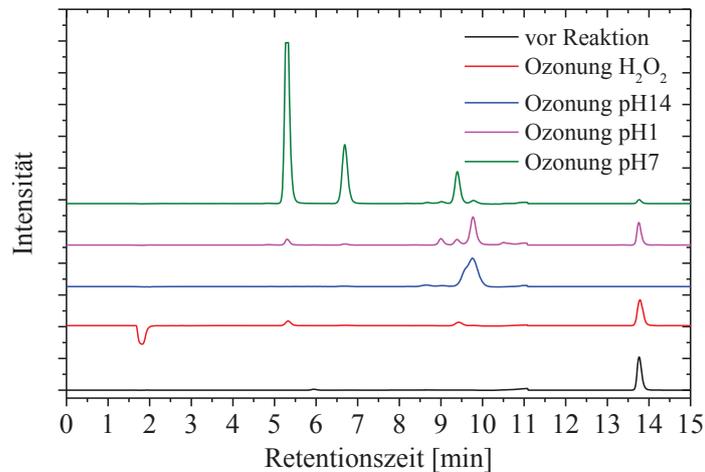


Abb. 44: Darstellung der HPLC-Chromatogramme der Salicylsäurebestimmung vor der Reaktion und während Ozonung bei den pH-Werten 1, 7 und 14 sowie bei pH7 in Gegenwart von 3 mol H_2O_2 nach 15 min Reaktionszeit ($0,5 \text{ mmol}$ Salicylsäure; 10 g m^{-3} O_3 in 45 l h^{-1} O_2 ; 500 ml wässrige Lösung; Retentionszeiten: Salicylsäure $13,8 \text{ min}$; 2,3-Dihydroxysalicylsäure $9,5 \text{ min}$; 2,5-Dihydroxysalicylsäure $6,6 \text{ min}$; Catechol $5,3 \text{ min}$)

Zusammenfassend lässt sich aus den Experimenten mit der Salicylsäure, dem Metylenblau sowie der Untersuchung des Abbaus der Oxidationsmittel sagen, dass die Fenton-Reaktion die meisten reaktiven Spezies bildet und damit den größten Funktionalisierungsgrad für die CNTs mit sich bringen sollte. Theoretisch können dadurch mehr als dreimal so viele $\cdot\text{OH}$ gebildet werden als C-Atome in den CNTs vorhanden sind. Dabei sind auch nicht erreichbare C-Atome der MWCNT-Innenwände mit einbezogen. Die theoretische Radikalausbeute pro C-Atom bezogen auf die umgesetzte Menge des Oxidationsmittels sinkt deutlich bei UV/ H_2O_2 Behandlung (63%) und noch drastischer für die Ozonung (1% bei pH7). O_3 in der Gasphase hingegen erreichte einen Wert von 16%, was etwas über dem erwarteten Maximum des Sauerstoffgehaltes für CNTs von 10% liegt.

4.3 Morphologie der CNTs

Ziel der Aktivierung von CNTs ist eine Änderung der Morphologie, um eine vergrößerte spezifische Oberfläche bzw. ein größeres Porenvolumen zu erhalten. Aber auch durch Oxidation kann die grundlegende Struktur durch Bildung von amorphem Kohlenstoff oder Kohlenstofffragmenten variiert werden. Tritt eine entsprechende Änderung der Morphologie auf, kann das einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität während der ODEB nehmen. Deshalb ist die Untersuchung für die einzelnen Behandlungsschritte unerlässlich.

Zur Charakterisierung der CNTs werden unterschiedliche spektroskopische, thermische und chemische Analysemethoden verwendet. Einige der Methoden sind weitgehend erforscht und können als Standardmethoden angesehen werden, andere hingegen kommen selten zum Einsatz und werden aktuell noch stark diskutiert. Um einen Überblick über die Anwendungshäufigkeit der einzelnen Methoden in der Forschung wiederzugeben, wurde in einer Datenbank nach Publikationen gesucht, die die Analysemethoden in Bezug auf CNTs erwähnt haben (**Tab. 13**). Als repräsentatives Journal wurde dafür „Carbon“ ausgewählt, da sich dieses primär mit Bildung, Struktur, Eigenschaften, Verhalten und Anwendung von Kohlenstoffmaterialien beschäftigt.

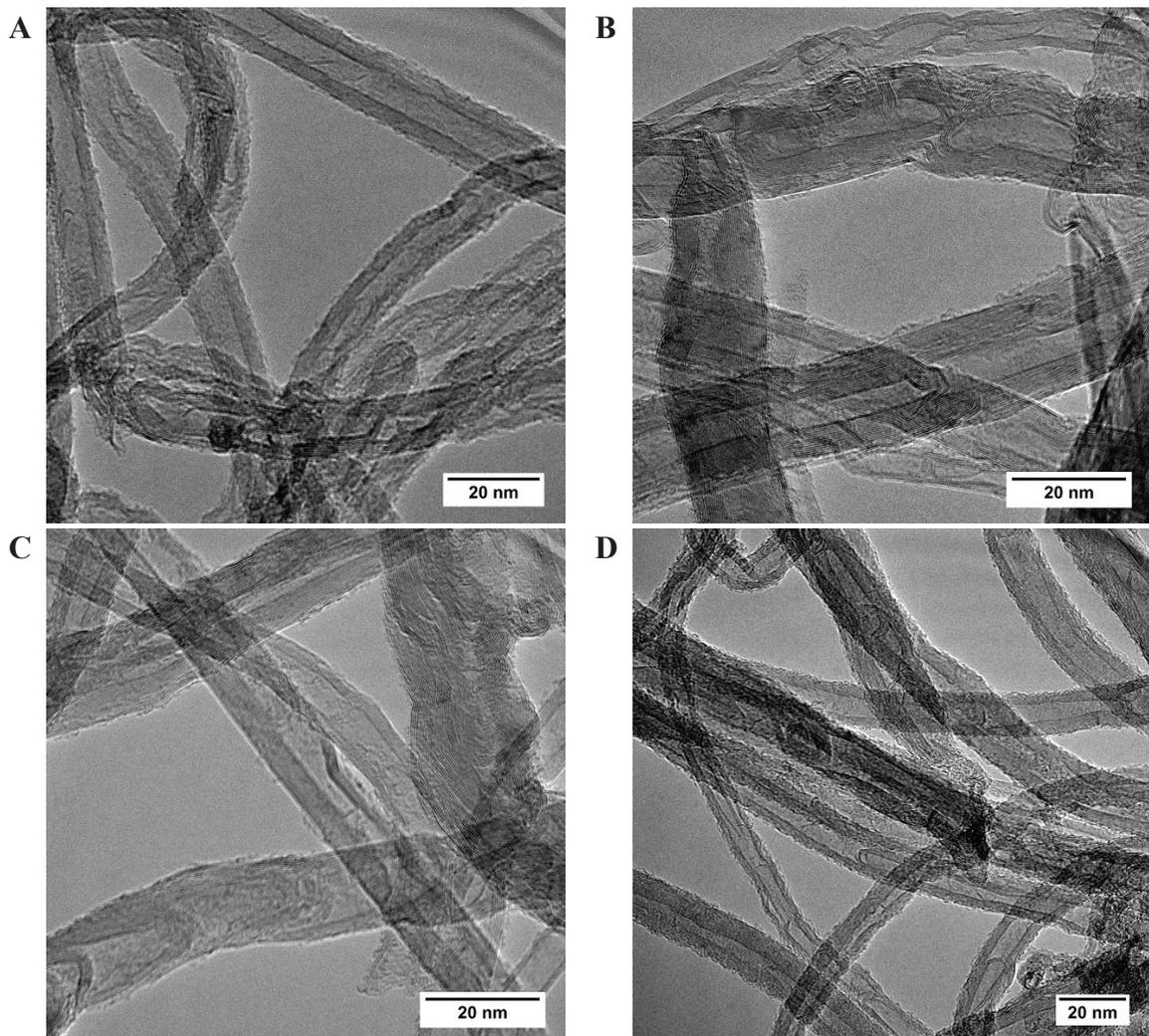
Tab. 13: Anzahl der gelisteten Publikationen in der Datenbank ScienceDirect für Analysemethoden an CNTs (Recherche der gelisteten Suchbegriffe in Kombination mit „Carbon Nanotubes“ in „Abstract, Title, Keywords“ im Zeitraum 2006-2016 (Stand:13.02.2016))

	Anzahl der Publikationen	
	Journal „Carbon“	alle in ScienceDirect gelisteten Journale
<i>Transmission electron microscopy</i> (TEM)	550 (256)	3042 (2612)
<i>Raman spectroscopy</i> (Raman)	436 (546)	2094 (2835)
<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (XPS)	258 (83)	976 (880)
<i>Thermogravimetric analysis</i> (TGA)	157 (35)	597 (627)
<i>Infrared spectroscopy</i> (IR spectroscopy)	131 (25)	976 (370)
Elemental analysis	22	160
<i>Temperature programmed desorption</i> (TPD)	20 (8)	92 (60)
<i>Boehm titration</i>	4	17

4.3.1 Analyse mit TEM, REM und EDX

Mit der TEM ist es möglich die Wandstruktur der MWCNTs abzubilden und somit Strukturänderungen durch Oxidation und Aktivierung nachzuverfolgen. Im Vergleich zeigt sich, dass die pCNTs eine größere Oberflächenrauigkeit, einen leicht geringeren Durchmesser und mehr Knicke als die pCNTs2 aufweisen (*Abb. 45 A, B*). Das ist ein Indiz dafür, dass die pCNTs2 für Reaktionen aufgrund geringerer Anzahl an Defekten und geringerem Pyramidalisierungswinkel θ_p weniger reaktiv als die pCNTs sind. Die aufgeraute Schicht auf der Außenwand der CNTs sollte entweder aus amorphem Kohlenstoff oder CNT-Fragmenten aufgebaut sein.

Die Struktur der zwei AOP-Proben CNT-Fenton und CNT-OW gleicht dem Ausgangsmaterial (pCNTs). Bei der Oxidation in der Flüssigphase wäre entsprechend nur auf atomarer Ebene eine Veränderung zu erwarten. Da amorpher Kohlenstoff durch die sp^3 -Anteile leicht zu oxidieren sein sollte, müsste dieser bevorzugt durch die $\cdot OH$ abgebaut werden. Die Rauigkeit der Oberfläche ist jedoch unverändert zum Ausgangsmaterial, sodass eher CNT-Fragmente zu erwarten sind. Auch nach der Behandlung mit O_3 in der Gasphase bleibt die Struktur unverändert (*Abb. 45 E*). Die Zugabe von Wasserdampf zur Ozonolyse scheint hingegen Teile der CNT-Wände in amorphem Kohlenstoff umzuwandeln. Eine entsprechend ungeordnete Struktur ist im unteren Bildabschnitt der *Abb. 45 F* zu erkennen.



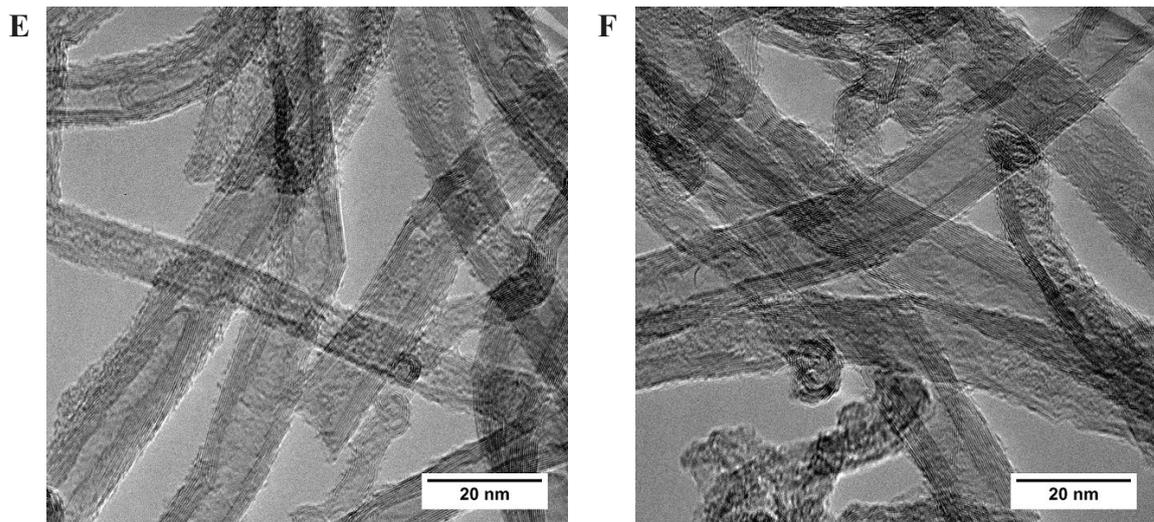


Abb. 45: TEM-Aufnahmen von (A) pCNTs, (B) pCNTs2, (C) CNT-Fenton, (D) CNT-OW, (E) CNT-O und der (F) CNT-OGW

Für die mit mehr O_3 behandelte Probe CNT-OGW2 wurde neben den TEM-Aufnahmen auch REM eingesetzt, um die Agglomerate der CNTs zu charakterisieren. Durch die Behandlung in der Gasphase erkennt man gegenüber den pCNTs (*Abb. 46-A*), dass sich auf den Außenbereichen der Agglomerate eine Schicht ausgebildet hat, die teilweise $1\ \mu\text{m}$ durchgängige Bereiche aufweist (*Abb. 46-B*). Unter der Schicht erkennt man aber die normale Struktur und Verteilung der CNTs. Es zeigt sich also, dass O_3 vor allem die Außenbereiche der Agglomerate stark angreift und vielleicht nicht bis in den Kern der Agglomerate vordringt. Dementsprechend dürfte das Material stark inhomogen sein.

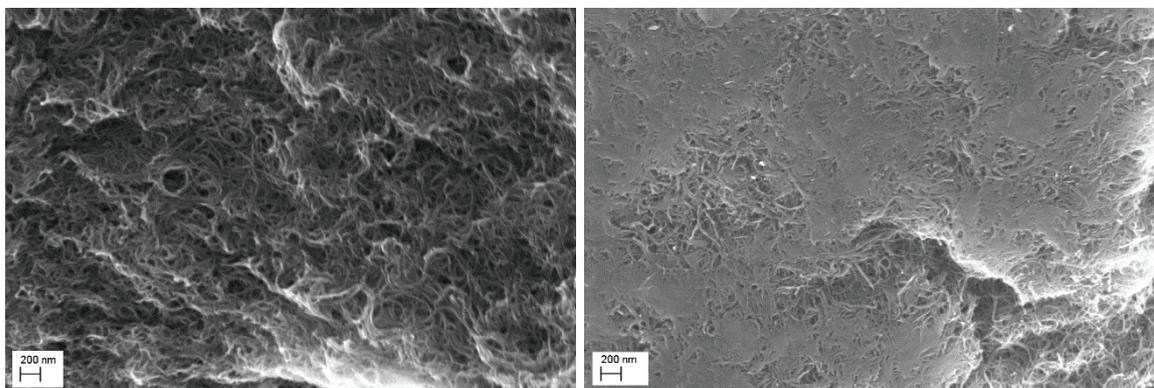


Abb. 46: REM-Aufnahmen der pCNTs (links) und der CNT-OGW2 Probe (rechts)

Eine deutlich größere Strukturänderung der CNT wird durch die Aktivierung mit KOH erhalten. Die Wände weisen nur kurze Strecken ohne Knicke bzw. Defekte auf (*Abb. 47 A*). Darüber hinaus befinden sich zwischen den CNTs größere Mengen an amorphem Kohlenstoff ohne Schichtstruktur. In *Abb. 47 B* erkennt man sogar keine zusammenhängenden Röhren mehr, aber viele größere Fragmente, die in Schichten aufgebaut sind. Da so keine abgeschlossenen Innenräume mehr vorhanden sind, sollte durch die Aktivierung eine größere Oberfläche zugänglich sein.

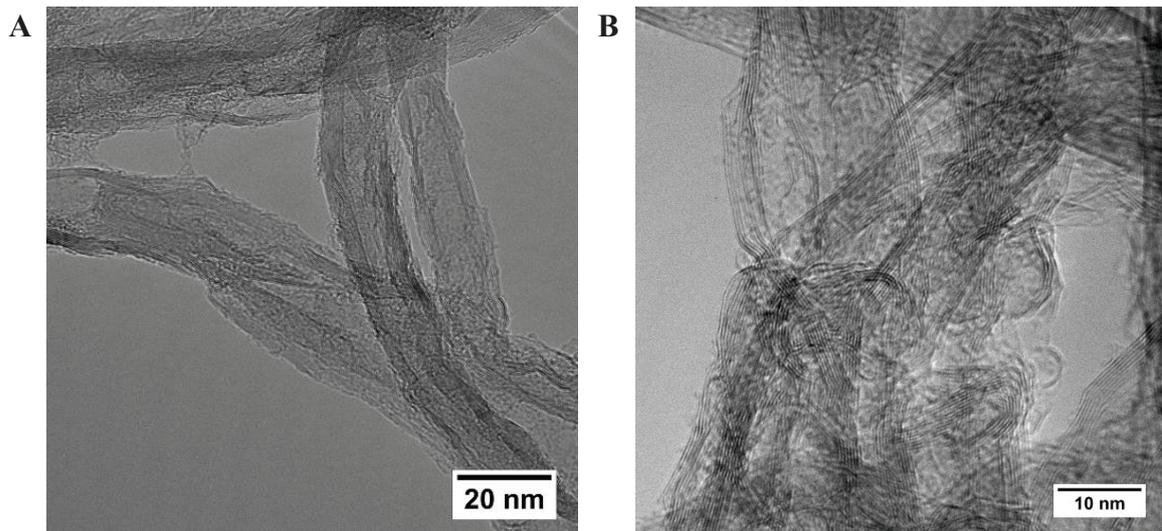


Abb. 47: TEM-Aufnahmen der CNT2-A750 Probe

Um die Verteilung des Aktivierungsreagens bei der KOH Behandlung abschätzen zu können, wurde ein kleiner Teil der CNT2-A750 Probe ohne wässrige Aufarbeitung mit EDX untersucht (Abb. 48; Beispielspektrum: Anh. Abb. 8). Das Kalium wurde dabei im kompletten Agglomerat der CNTs detektiert. Eine solch feine Verteilung sollte nicht durch die mechanische Vorbehandlung realisierbar sein. Es findet dementsprechend eine Diffusion des KOH in die CNT-Agglomerate statt. Ob das Kalium nach dem Abkühlen als K_2O oder KOH vorliegt, kann jedoch nicht bestimmt werden. Zumindest weist die Verteilung an Sauerstoff darauf hin, dass nicht primär reines Kalium vorliegt. Die Umwandlung in oxidische Verbindungen kann jedoch auch nach dem Abkühlen eingetreten sein.

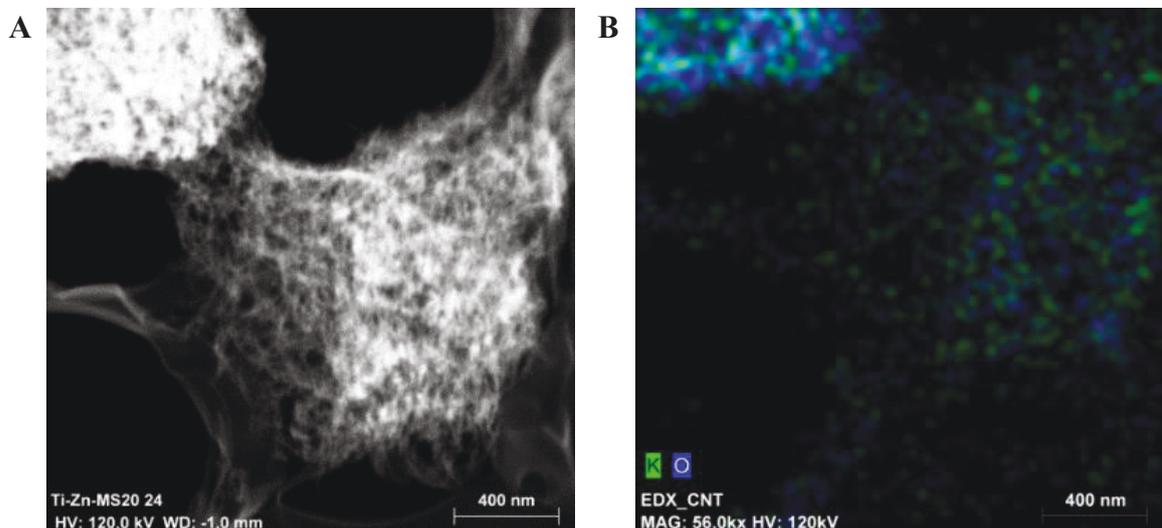


Abb. 48: (A) TEM und (B) EDX-Aufnahme der unaufgereinigten CNT-A750 Probe (weiß: Kohlenstoff, grün: Kalium, blau: Sauerstoff)

Die CNT-Agglomerate der aktivierten Proben weisen Vertiefungen und Löcher im Bereich von 1 - 5 μm auf (Abb. 49-A). Diese können durch KOH-Agglomerate entstanden sein, die sich auf den CNTs abgesetzt und bei hoher Temperatur zum Abbau kompletter Agglomeratbereiche geführt haben. Es tritt dementsprechend nicht nur eine Veränderung der CNT-Struktur auf, sondern auch ein Abbau ganzer CNTs. Der Masseverlust von bis zu 50% bei der Aktivierung kann damit gut erklärt werden. Im Gegensatz zu CNT-OGW2 sind die

Agglomerate jedoch nicht primär auf der Oberfläche verändert, sodass die Röhrenstruktur zu großen Teilen auch dort noch vorhanden ist (*Abb. 49-B*).

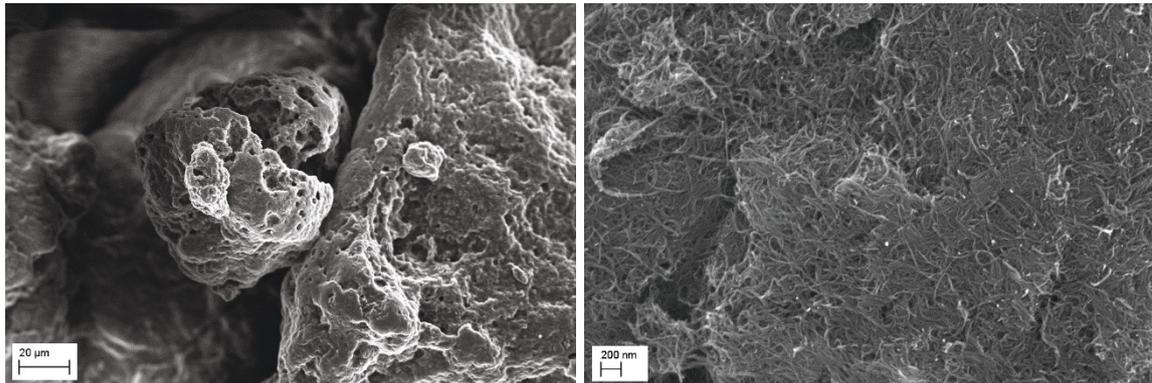


Abb. 49: REM-Aufnahmen der CNT2-A750 Probe

4.3.2 Ablösen von Fragmenten

Um einschätzen zu können, inwieweit die Rauigkeit der Oberfläche durch Fragmente aufgebaut ist, kann ein Ablösen dieser durch KOH_{aq} erfolgen [62]. Dabei tritt eine Verfärbung von farblos zu gelb bzw. braun auf.



Abb. 50: Verfärbung der KOH -Lösung (2M) durch Ablösen von Fragmenten für ausgewählte oxidierte Proben 24 h nach der US-Behandlung (Proben von links nach rechts: CNT-RuIO₄; CNT-OGW₂; CNT-OGW; CNT-O; CNT-OW; CNT-Fenton; CNT-UV; pCNTs₂; pCNTs; Baytubes C150P; Baytubes MIV-05-185)

Man erkennt deutlich, dass die CNT-OGW₂ Probe die stärkste Verfärbung aufweist (*Abb. 50*). Das stimmt mit den Erwartungen aus den REM- und TEM-Aufnahmen überein. Die Behandlung mit O_3 und Wasserdampf scheint entsprechend die Struktur der CNTs am meisten zu beschädigen. Die alleinige Behandlung mittels Ozonolyse ohne Wasserdampf sorgt für eine deutlich geringere Fragmentbildung (*Abb. 50*, vgl. CNT-O und CNT-OGW). Neben den Ozonolyseproben zeigt nur CNT-RuIO₄ noch einen Farbänderung der Lösung und somit größere Strukturänderungen. Da kein Ablösen von Fragmenten für die mit AOPs behandelten CNTs erkennbar ist, kann die sichtbare Rauigkeit auf den TEM-Aufnahmen nur auf chemisch stabil gebundene Strukturen zurückgeführt werden.

Interessanterweise kam es zu keiner Ablösung von Fragmenten bei den aktivierten CNTs (*Abb. 51*). Scheinbar werden durch die Aktivierung keine einzelnen Fragmente sondern graphitähnliche Teile der Röhren erhalten, die sich analog zu den normalen CNTs in Lösung absetzen. Entsprechende Graphitstrukturen waren in den TEM-Aufnahmen zu erkennen (*Abb. 47 B*).



Abb. 51: Verfärbung der KOH-Lösung (2M) durch Ablösen von Fragmenten für die aktivierten Proben 24h nach der US-Behandlung (von links nach rechts: CNT2-A850; CNT2-A750; CNT2-A650)

4.3.3 Analyse mit TGA unter oxidativen Bedingungen

Mit Hilfe thermischer Behandlung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre kann aufgrund der unterschiedlichen Stabilität eine Aussage über die Struktur des Kohlenstoffmaterials abgeleitet werden. Das ermöglicht einerseits die Unterscheidung von Kohlenstoffallotropen, darüber hinaus aber auch eine Quantifizierung von Verunreinigungen wie amorphem Kohlenstoff.

Da die verwendeten Baytubes inhomogen und aus 3 - 15 Außenwänden aufgebaut sind, kann selbst bei geringen Aufheizraten aufgrund der variierenden Stabilität keine eindeutige Abbautemperatur bestimmt werden. Wird für ein einzelnes CNT die benötigte Temperatur erreicht, ist eine Totaloxidation nach Abbau der Außenwand zu erwarten, weil innen liegende Wände größere θ_p und damit eine geringere Stabilität besitzen. Da Fullerene den größten θ_p aufweisen, sollten Wände mit geringem Durchmesser nicht unterhalb der Abbautemperatur der Fullerene bei 420 °C zersetzt werden [191].

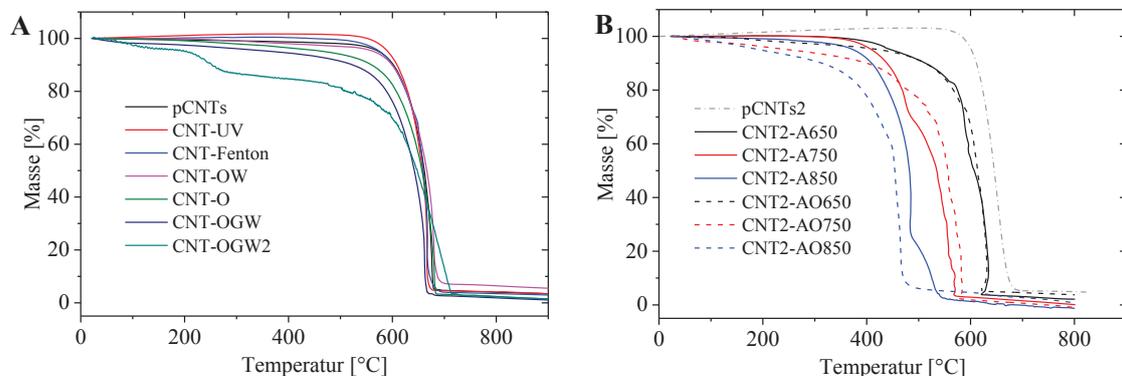


Abb. 52: TGA unter Luft für (A) ausgewählte oxidierte CNT-Proben und (B) ausgewählte aktivierte und mit ozonbehandelte aktivierte Proben (10 K min^{-1} ; $1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg Probe)

Die Unterschiede der Abbautemperaturen zwischen den oxidierten CNTs waren gering und weisen darauf hin, dass die Oxidationsverfahren nur die Außenwand bzw. Teile der Proben angegriffen haben und die Gesamtstruktur zu großen Teilen erhalten blieb (Abb. 52 A). Das bestätigt die Erwartungen, die sich aus den TEM-Aufnahmen ergeben haben. Die bis zu 50 °C betragende Varianz der Abbautemperatur zwischen den Proben, kann auf die unterschiedlich stark freiwerdende Wärme bei der Oxidation der CNTs zurückgeführt werden (Anh. Abb. 9).

Eine größere Temperaturdifferenz zwischen 10% Masseverlust und 50% Masseverlust ist ein Indiz für die zunehmende Inhomogenität des Materials (Abb. 53). Folglich können entweder mehr Röhren mit geringerem Durchmesser oder leichter oxidierbare

CNT-Fragmente vorliegen. Das ist vor allem bei den mit Ozonolyse behandelten Proben zu erkennen. Hier steigt die Differenz von üblicherweise 60 bis auf 100 °C.

Nur bei der Probe CNT-OGW2 wurde ein deutlicher Masseverlust in einem definierten Temperaturbereich vor dem Komplettabbau detektiert (*Abb. 52 A*). Das deutet auf amorphem Kohlenstoff hin, der über die sp^3 Hybridisierung deutlich instabiler als reine sp^2 Allotrope ist. Der Masseverlust bei ca. 250 °C beträgt für die Probe 15%. Das lässt vermuten, dass 15% der CNT-OGW2 Probe aus amorphem Kohlenstoff bestehen. Die Menge ist für den geringen Unterschied des zugesetzten O_3 von 15% zwischen CNT-OGW und CNT-OGW2 relativ groß und würde erwarten lassen, dass der maximale Funktionalisierungsgrad bei CNT-OGW erreicht wurde.

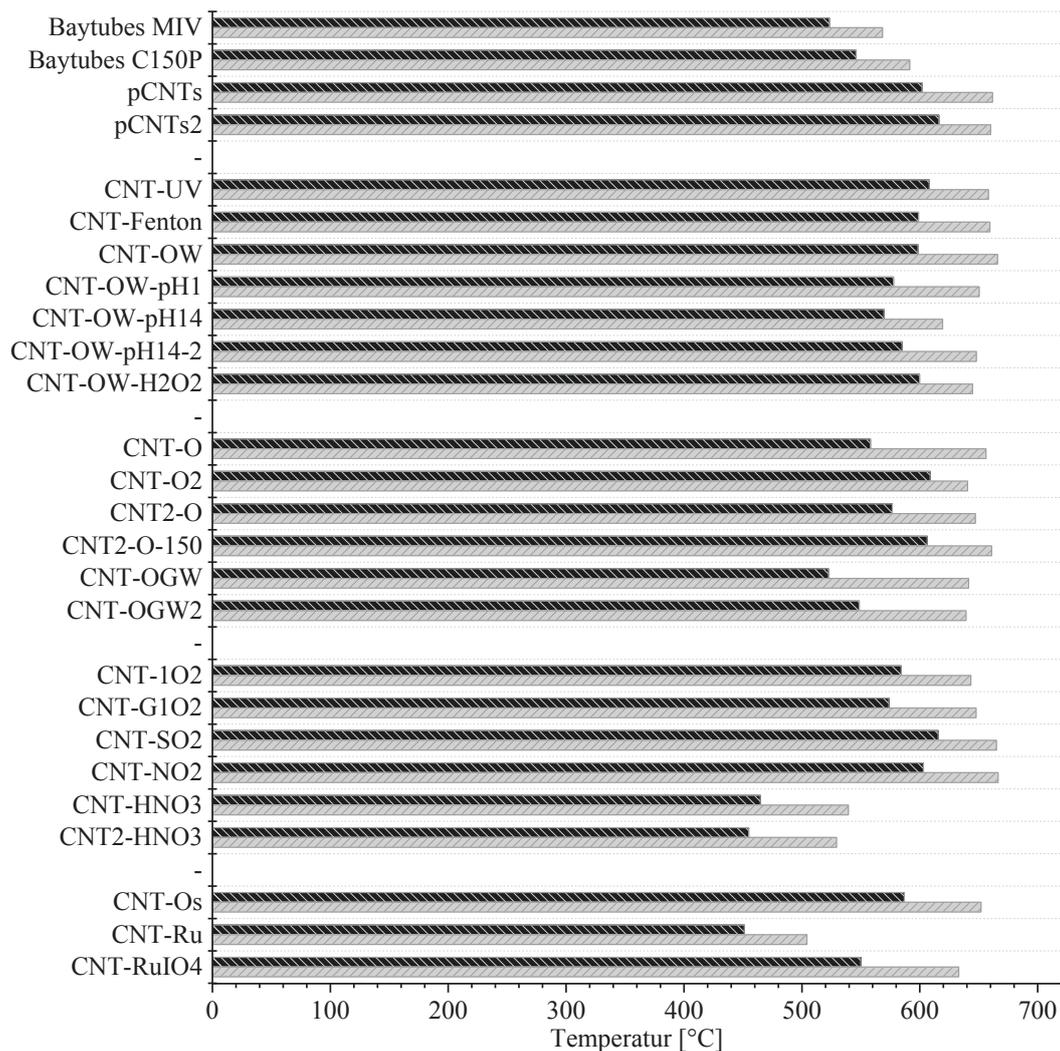


Abb. 53: Temperatur bei 10% Masseverlust (dunkelgrau) und 50% Masseverlust (hellgrau) in der TGA für die oxidierten CNTs (10 K min⁻¹; 1,8 l h⁻¹ Luft; 5 mg Probe)

Darüber hinaus zeigt sich, dass nicht nur der Funktionalisierungsgrad Einfluss auf die thermische Stabilität der Proben hat. Vor allem die geringen Abbautemperaturen der nicht aufgereinigten Baytubes und der mit Metalloxiden funktionalisierten Proben zeigen, dass Metalle einen CVD ähnlichen Abbau der CNTs fördern [60]. Da die Abbautemperatur der CNT2-HNO3 Probe unterhalb der der Baytube Proben liegt, kann das nicht auf den Einfluss von Metallen zurückgeführt werden. Scheinbar wurde mit der Säurebehandlung in der Flüssigphase die Struktur stark verändert, sodass es zu der thermischen Instabilität kam.

Diese wird nicht von Fragmenten verursacht, da die Behandlung mit KOH_{aq} keine Verfärbung für die Probe gezeigt hat.

Der Einfluss der Strukturänderung zeigt sich auch bei den mit KOH aktivierten Proben. Abhängig von der Behandlungstemperatur wurden unterschiedliche Abbautemperaturen für die aktivierten CNTs erhalten (*Abb. 54*). Der Abbau von CNT2-A650 und -AO650 verlief dabei analog zu den oxidierten CNTs (*Abb. 52-B*). Bei CNT2-A750 und -A850 traten hingegen zwei Abbaubereiche auf. Der Wechsel zwischen den Bereichen liegt für -A750 bei 75 m% und für -A850 bei 30 m%. Hier kann vermutet werden, dass zwei unterschiedliche Strukturen von Kohlenstoff vorliegen. Das konnte so auch in den TEM-Aufnahmen beobachtet werden (*Abb. 47*). Durch die anschließende Ozonolyse der aktivierten Proben wurde jedoch wieder ein homogenes Material erhalten, das bei einer definierten Temperatur abgebaut wird. Bei CNT2-AO850 liegt die Temperatur dabei schon in dem Bereich, bei dem in der ODEB die besten Umsätze erreicht werden. Folglich kann es zu einem Abbau der Probe während der Katalyse kommen.

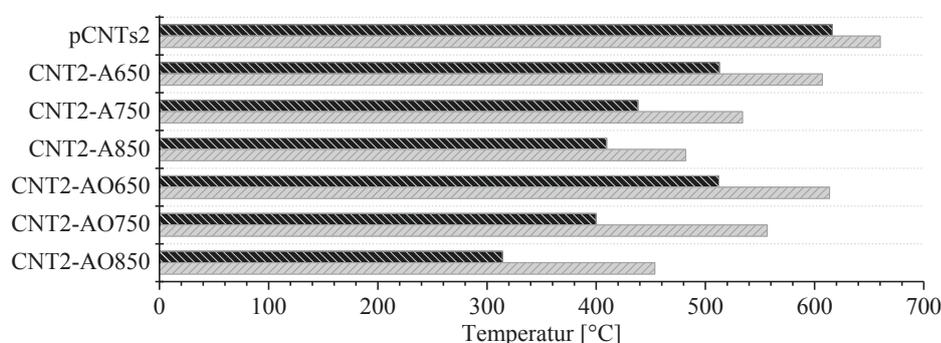


Abb. 54: Temperatur bei 10% Masseverlust (dunkelgrau) und 50% Masseverlust (hellgrau) in der TGA für die oxidierten CNTs (10 K min^{-1} ; $1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg Probe)

4.3.4 Analyse mit Raman-Spektroskopie

Eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden zur Analyse der strukturellen Reinheit von Kohlenstoffmaterialien ist die Raman-Spektroskopie. Sie erlaubt aufgrund ihrer Sensitivität die Analyse auf atomarer Ebene [192]. Die erhaltenen Signale stammen von den Vibrationen des Kohlenstoffgitters, die durch Anregungen der π -Anteilen mittels Photonen hervorgerufen werden. Die Interaktion mit den Elektronen der π -Orbitale sind dabei 50 - 230 mal sensitiver als die Interaktion mit Elektronen der σ -Orbitale [193]. Demzufolge wird die Ordnung der sp^2 Struktur direkt untersucht und man erhält nur indirekt Informationen über sp^3 -Anteile (Defekte).

In *Abb. 55* sind Beispielspektren mit den charakteristischen Banden gezeigt. Alle Banden sind für CNTs entartet, sodass die D- und D'-Banden ihre Doppelstruktur verlieren und die G- und D'-Banden so verbreitert werden, dass sie zu einer Bande verschmelzen [194]. Die für die Charakterisierung von SWCNTs wichtige RBM-Bande bei ca. $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$ entfällt bei MWCNTs, da bei Mehrschichtsystemen eine Dehnung oder Stauchung der Röhren durch Wechselwirkung zwischen den Schichten nicht möglich ist [194, 195].

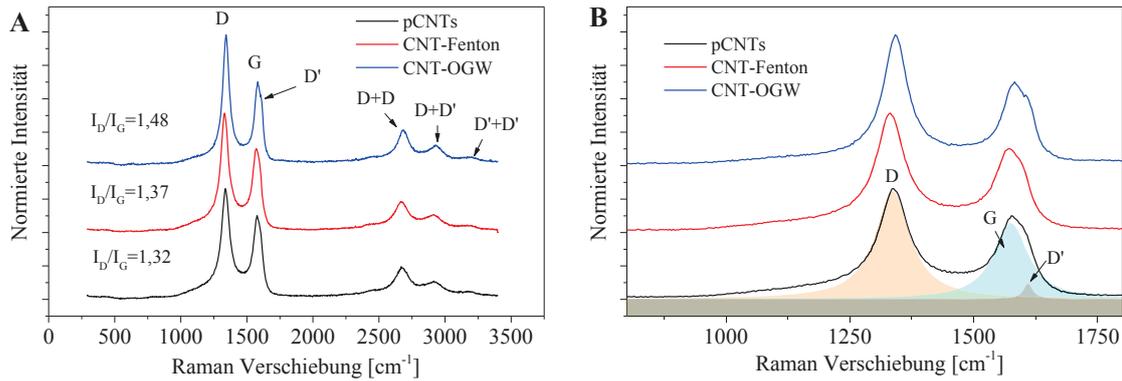


Abb. 55: Beispielspektren für die Raman-Spektroskopie für $\lambda=532\text{nm}$ an MWCNTs: (A) gesamtes aufgenommenes Spektrum mit Zuteilung der Banden sowie Angabe des I_D/I_G -Verhältnisses (B) Spektrum erster Ordnung mit Entfaltung des Spektrums der pCNTs (D-, D'- und G-Bande)

Die G und C-Banden sind die einzigen ramanaktiven Banden der sechs Normalmoden in der Brillouin Zone, die sich aus den zwei Atomen der Elementarzelle ableiten [194, 196]. Sie stammen von der doppelt entarteten optischen Phononenmode ($i\text{TO}$ und LO) der Symmetrie E_{2g} ab (*Anh. Abb. 10*) [197]. Beide Banden sind charakteristisch für sp^2 Bindungen [193]. Die C-Bande liegt dabei im sehr geringen Wellenzahlbereich von ca. 42 cm^{-1} und wird kaum für analytische Zwecke verwendet. Die G-Bande zeigt in SWCNTs eine Aufspaltung durch die Schwingung der Atome entlang der Röhrenachse und der Schwingung senkrecht zur Achse (G^+ und G^-) [194, 198]. Diese Doppelpeakaufspaltung wird schmal und verschwimmt durch die Durchmesser- und Wandstärkerverteilung der Röhren in MWCNTs [195].

Zur Analyse von Defekten in Kohlenstoffmaterialien kann die D-Bande, die D'-Bande und deren Obertöne herangezogen werden. Es handelt sich dabei um Zweiphononenprozesse, bei denen erst eine Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband (π) in das Leitungsband (π^*) erfolgt und es dann vor der erneuten Elektronen-Loch-Kombination zum doppelten Streuvorgang kommt [199]. Bei der D-Bande handelt es sich dabei um eine Atmungsmodus mit der Symmetrie A_{1G} (*Anh. Abb. 10*) [200], die für perfekte sp^2 Strukturen verboten ist und nur in der Nähe von Defekten auftreten kann [193, 201]. So kommt es für die D-Bande zu einem *intervalley* Streuvorgang zwischen K und K' der Elementarzelle. Für die D'-Bande hingegen kommt es zu einer *intravalley* Streuung an einem C-Atom [194, 200].

Die Obertöne der D-Bande ($D+D$, $D+D'$, $D'+D'$) finden für die Strukturaufklärung an Graphen größere Verwendung [192, 201, 202]. Für die Analyse von MWCNTs werden üblicherweise die D-, D'- und G-Bande verwendet, um Veränderungen in der Struktur und damit einhergehend den Anteil an sp^3 hybridisierten Kohlenstoff zu bestimmen. Die einfachste Variante ist die Bestimmung des I_D/I_G -Verhältnisses. Durch den Anstieg der Anzahl an Defektstellen vergrößert sich ebenfalls das Verhältnis. Dabei ist zu beachten, dass alle Zweiphononenprozesse stark von der Anregungswellenlänge und damit von der Energie des verwendeten Lasers abhängen und man nur Proben vergleichen kann, die chemisch ähnlich sind und die bei der gleichen Wellenlänge vermessen wurden [196, 197, 203].

Bei der Auswertung der Mehrfachbestimmungen einer Probe ($i=20$) an einer Messstelle zeigte sich, dass die erhaltenen Spektren variieren und die berechneten I_D/I_G -Verhältnisse sehr stark schwanken. Die Werte der Einzelbestimmungen lagen dabei im gleichen Wertebereich wie die Mittelwerte für alle oxidierten CNT-Proben ($1,3 < I_D/I_G < 1,5$). Ein zeitlicher Trend durch längere Einwirkung des Lasers auf derselben Stelle konnte nicht

festgestellt werden. Folglich verursachte die Laserenergie von 2.33 eV ($\lambda = 532$ nm) keinen Anstieg der D-Bande durch Verbrennung der Probe [201]. Die erhaltenen Messwerte streuen unspezifisch um den Mittelwert, wobei ein Drittel der Werte bei einem Ausreißertest nach Grupps ($P = 95\%$; $\widehat{r}_m < 2,23$) als Ausreißer bestimmt wurden (*Anh. Abb. 11*). Ein Aufarbeiten der Spektren durch Basislinienkorrektur, Glättung des Spektrums (Savitzky-Golay-Methode) oder Fitten der Einzelbanden (Lorenz-Funktion) erbrachte prozentual keine Veränderung der Messgenauigkeit (*Anh. Abb. 12*).

In den letzten Jahren wurden aufgrund dieser großen Streuungen mehrere Verhältnisse und Kombinationen von Banden zum Finden eines aussagekräftigen Messwerts erforscht. Chakrapani et al. [204] schlussfolgerten nach systematischen Untersuchungen der Beziehung zwischen den Banden D, D', D + D' und G, dass es keinen akkuraten Standard für die Bestimmung von Defekten gibt. Sadezky et al. [192] hingegen postulieren, dass die D-Bande insgesamt aus vier Banden besteht, die einzeln gefittet und nach ihrer Fläche ausgewertet werden müssen. Dabei kommen zu der D- und der D'-Bande die Bande-D3, die bei 1500 cm^{-1} liegt und von amorphen Bestandteilen gebildet wird, sowie die D4-Bande bei 1200 cm^{-1} , die vom fehlgeordneten Kohlenstoffgitter stammt. Daraus abgeleitet wurden drei Entfaltungskombinationen zur Analyse der Mehrfachbestimmung ausgewählt und die Flächen der Peaks ins Verhältnis zueinander gesetzt (*Tab. 14*). Beispielspektren für die Fittung der D-, D'- und G-Bande und der Fittung der D-, D', D3-, D4- und G-Bande sind in *Abb. 56* dargestellt.

Tab. 14: Flächenvergleich A_D/A_G und $(A_D+A_{D'})/A_G$ für die drei verschiedenen Fittungsverfahren für die D- und G-Bande mit Streuung und Messintervall für die Mehrfachbestimmung der Ramanspektren an CNT2-O' ($i = 20$)

		Mittelwert	Streuung	Werteintervall
Fittung G, D	A_D/A_G	1,82	0,02	1,78 - 1,85
Fittung	A_D/A_G	2,24	0,09	2,06 - 2,39
G, D, D'	$(A_D+A_{D'})/A_G$	2,40	0,12	2,17 - 2,61
Fittung	A_D/A_G	2,70	0,17	2,38 - 2,98
G, D, D', D3, D4	$(A_D+A_{D'})/A_G$	3,11	0,24	2,66 - 3,49

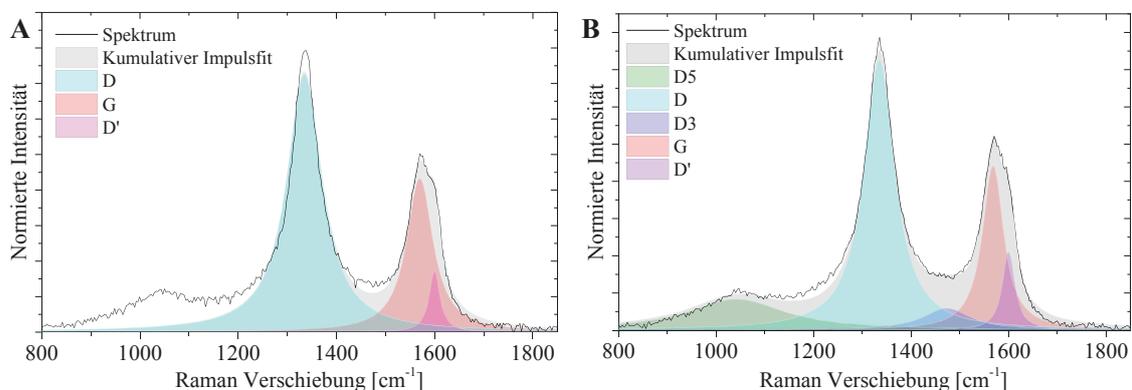


Abb. 56: Beispiel-Ramanspektrum für die Fittung der CNT2-O' Wiederholungsmessungen ($\lambda=532\text{nm}$): (A) Fittung der G-, D-, D'-, G-Banden ohne Berücksichtigung der D3- und D4-Banden, (B) Fittung der G-, D-, D', D3-, D4-Banden

Man erkennt, dass mit der Anzahl der gefitteten Banden die Streuung des Flächenverhältnisses zunimmt und das Intervall der Werte deutlich größer ist, als es die

Streuung erwarten lässt (**Tab. 14**). Die Halbwertsbreiten der gefitteten Banden variieren bis zu 10%, was die starken Unterschiede zwischen den Peakformen wiedergibt (**Anh. Tab. 4**). Um eine Aussage darüber treffen zu können, welche Bearbeitungsmethode geeignet ist, wurden mehrere Proben verglichen, von denen der Grad an Funktionalisierung bekannt war. In **Tab. 15** sind die Ergebnisse der Fittung für ausgewählte oxidierte Proben dargestellt. Dafür wurde das Summenspektrum der Einzelmessungen gebildet, da die Streuung für die Messung an mehreren Positionen der Probe ähnlich zu denen an einer Stelle war. Li et al. [61] konnten zeigen, dass auf einer Fläche von $100\ \mu\text{m} \cdot 100\ \mu\text{m}$ viele CNTs mit unterschiedlichen Defektanteilen detektiert werden. Bei einem Messfleck der Größe $20\ \mu\text{m}$ und größer sollte entsprechend ein Spektrum erhalten werden, dass einer homogenen Verteilung vieler CNTs entspricht. Für die Messungen an fünf verschiedenen Stellen fanden sie analoge Streuungen der Intensitätsverhältnisse ($\Delta = 5\%$).

Tab. 15: Intensitäts (I_D/I_G)- und Flächenvergleich (A_D/A_G sowie $(A_D+A_{D'})/A_G$) für die Ramanbanden aus den Summenspektren ausgewählter Proben

		pCNTs	CNT-UV	CNT-Fenton	CNT-OW	CNT-O	CNT-OGW
ohne Fittung	I_D/I_G	1,32	1,32	1,37	1,33	1,33	1,48
Fittung G, D	A_D/A_G	1,51	1,50	1,48	1,44	1,47	1,50
Fittung G, D, D'	A_D/A_G	1,59	1,58	1,57	1,52	1,54	1,58
Fittung G, D, D', D3, D4	$(A_D+A_{D'})/A_G$	1,61	1,60	1,60	1,55	1,56	1,61
	A_D/A_G	1,62	1,66	1,56	1,58	1,58	1,64
	$(A_D+A_{D'})/A_G$	1,70	1,73	1,61	1,65	1,65	1,70

Bei der Auswertung der Summenpeaks wurden erst die D- und die G-Bande gefittet, um das genaue Peakzentrum zu bestimmen. Mit den beiden festgelegten Hauptbanden konnte die D'-Bande solange verschoben werden, bis der beste kumulative Peak erhalten wurde. Bei der zusätzlichen Fittung der D3- und D4-Bande wurde dann ebenfalls das Zentrum der D'-Bande konstant gehalten. Trotz dieser exakten Bearbeitung deuten die Verhältnisse der Flächen darauf hin, dass die funktionalisierten Proben teilweise deutlich defektärmer als die pCNTs sind. Diese Tatsache kann durch die TEM-Aufnahmen und die Elementaranalyse (Kapitel 4.4.1) ausgeschlossen werden. Der Vergleich der Intensitäten hingegen zeigt ungefähr den zu erwartenden Verlauf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Aufarbeitung der Spektren über das Fitten und Auswerten der Flächen zu Ergebnissen führt, die durch andere Analysemethoden nicht bestätigt werden können, wohingegen die einfache Auswertung über die Intensitäten realistische Werte liefert.

Die Ergebnisse für alle oxidierten Proben sind in **Abb. 57** dargestellt. Man erkennt, dass vor allem die Ozonolyseproben aus dem Grundmaterial pCNTs2 sowie die CNT-OGW und CNT-Ru Proben ein größeres Verhältnis aufweisen. Die Sonderstellung der -OGW Proben würde sich durch gebildeten amorphen Kohlenstoff erklären, wohingegen die Proben CNT-O und CNT2-O keine großen Unterschiede aufweisen sollten.

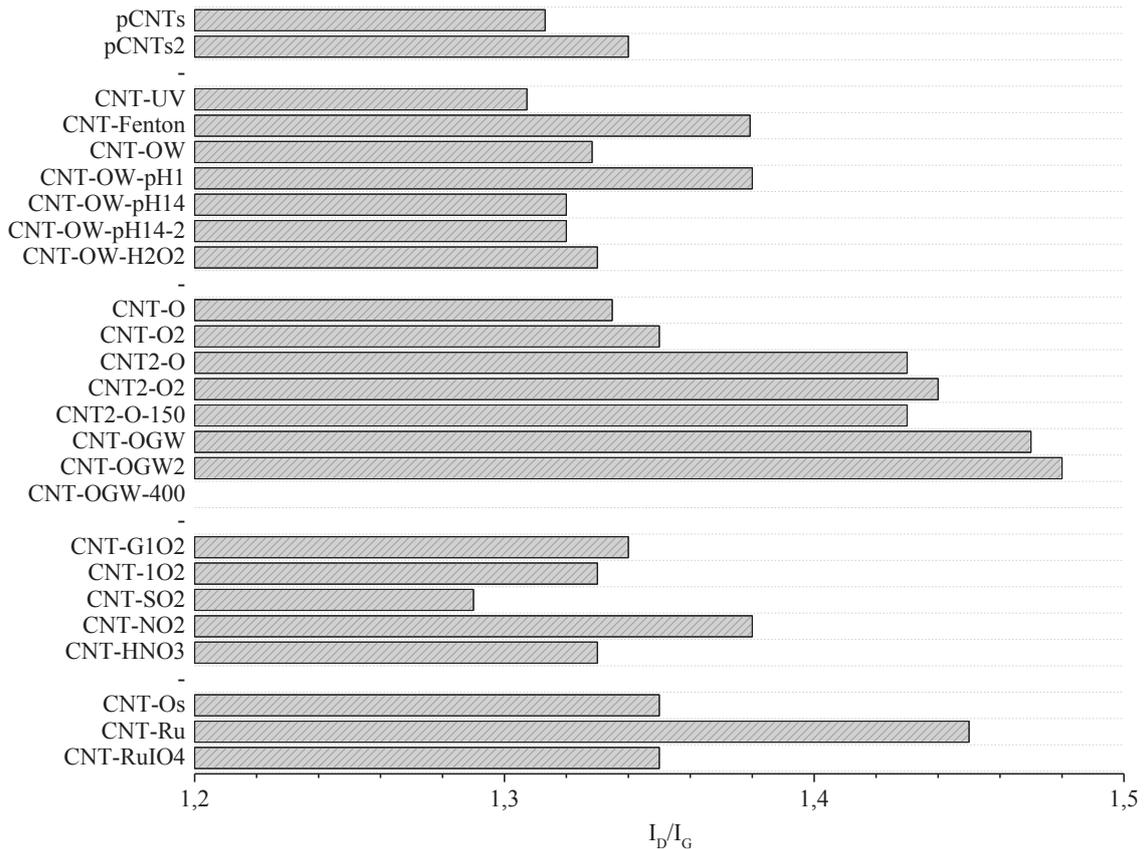


Abb. 57: I_D/I_G -Verhältnisse aus den summierten Raman-Spektren für die oxidierten CNTs

Die Ergebnisse der aktivierten Proben zeigen unerwartet eine Abnahme des I_D/I_G -Verhältnisses bei steigender Aktivierungstemperatur. Die Zerstörung der CNT-Struktur wurde jedoch durch die TEM-Aufnahmen und die TGA beobachtet (Abb. 58). Da auch der Masseverlust während der Aktivierung bei CNT-A850 am größten war, kann eine Strukturheilung ausgeschlossen werden.

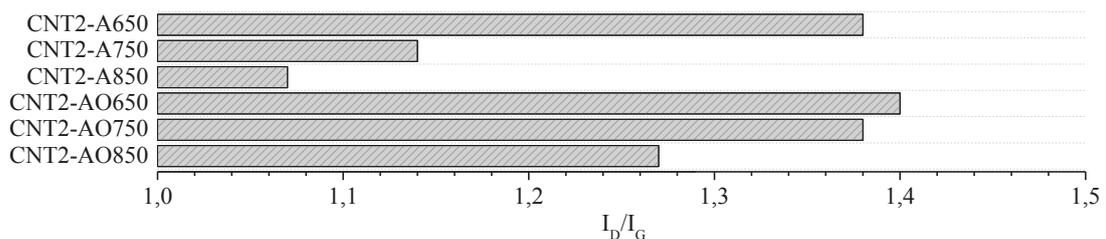


Abb. 58: I_D/I_G -Verhältnisse aus den summierten Raman-Spektren für die aktivierten CNTs

Die Raman-Spektroskopie stellt entsprechend keine valide Methode zur Bestimmung der Strukturveränderung für die hier beschriebenen MWCNTs dar. Hauptursache dürfte die Inhomogenität der CNTs aufgrund der Wandanzahl und der unterschiedlichen Durchmesser sein. Auch andere Autoren stellten keine Änderung des I_D/I_G -Verhältnisses trotz starker Oxidation auf CNTs fest [100].

4.3.5 Analyse der spezifischen Oberfläche

Eine Veränderung der Struktur sollte einen starken Einfluss auf die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen haben. Durch eine größere Oberfläche können mehr aktive Zentren gebildet werden und mehr Ethylbenzol in der ODEB adsorbieren. Entsprechend wären bessere katalytische Ergebnisse bei gleicher Masse zu erwarten.

Oxidationsverfahren können die spezifische Oberfläche durch Aufrauen, Fragmentierung, und Öffnen der Röhren vergrößern [205]. Ein Aufrauen kann vor allem durch Bildung von amorphem Kohlenstoff entstehen, der durch geringere Van-der-Waals-Kräfte ein größeres Volumen einnimmt [88]. Die Generierung von SFG sorgt selbst für eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche, durch Blockieren von Mikroporen kann der Effekt jedoch wieder verringert werden [110].

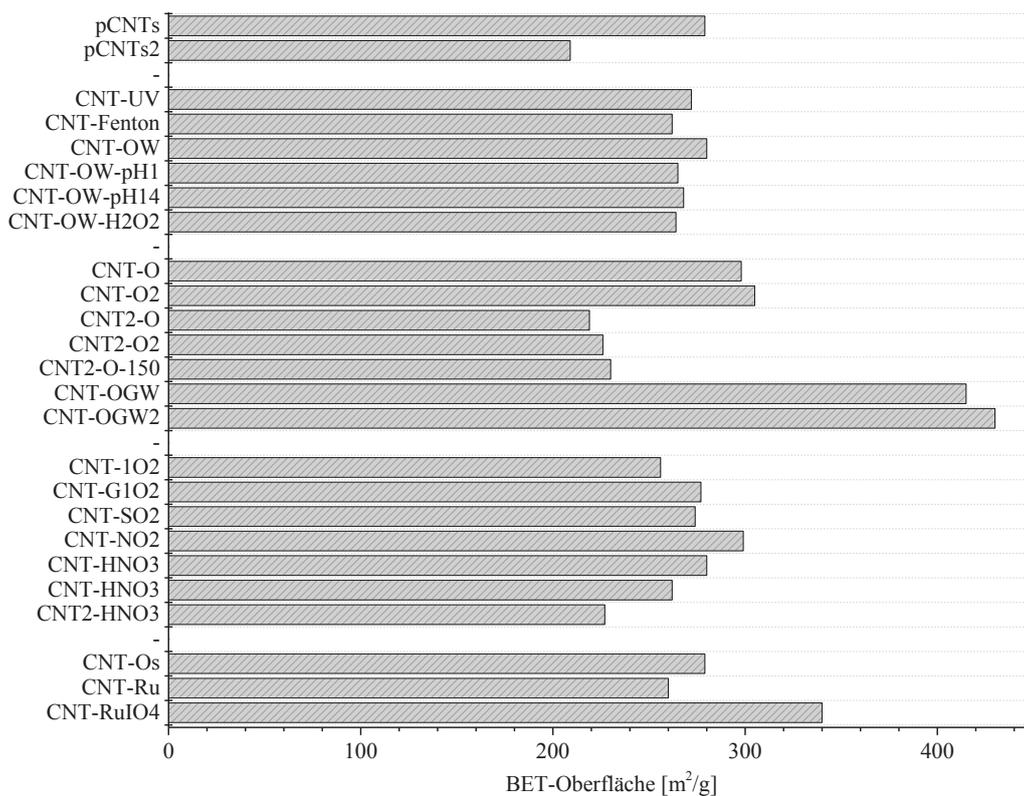


Abb. 59: BET-Oberflächen für die oxidierten CNTs (Entgasen: 2 h bei 350 °C; 5 Punkt-BET)

Die Messergebnisse der oxidierten CNTs zeigen keine Veränderung durch die Oxidationsverfahren in flüssiger Phase. Die unveränderte spezifische Oberfläche durch flüssige Behandlung wird in der Literatur oft beschrieben [175, 206]. In der Gasphase sollte sich diese jedoch vergrößern. Das wurde für SO₂, NO₂ und ¹O₂ nicht beobachtet (Abb. 59). Das liegt vor allem daran, dass Gasphasenbehandlungen in der Literatur üblicherweise mit O₂ bei hohen Temperaturen oder mit O₃ als Oxidationsmittel durchgeführt werden. Für CNT-O konnte die Oberfläche nur um 10% gesteigert werden, wohingegen die Zugabe von Wasserdampf eine Zunahme von fast 40% ermöglichte (CNT-OGW). Vermutlich wird der positive Effekt durch amorphem Kohlenstoff generiert, da keine Zunahme der Rauigkeit der CNTs gegenüber anderer Proben anhand der TEM-Aufnahmen beobachtet wurde.

Darüber hinaus erkennt man, dass alle CNT2-Proben unabhängig von der Behandlung eine geringere Oberfläche aufweisen. Das kann auf die größere Wandanzahl zurückgeführt werden, da so weniger Gas pro Masse adsorbiert werden kann.

Für ausgewählte oxidierte Proben wurde zusätzlich die gesamte Isotherme vermessen. Die Isotherme haben dabei eine Form von Typ IV wobei die Hysterese des Typ H1 im Kapillarkondensationsbereich von 0,8 bis 1 p/p₀ liegt (*Anh. Abb. 13*). Die Isothermen wurden nach Barrett, Joyner und Halenda (**BJH**) für die Desorption ausgewertet. Die bestimmten Oberflächen liegen dabei ca. 20% unter den Brunauer, Emmett und Teller (**BET**) Oberflächen, zeigen aber den gleichen Trend innerhalb der Behandlungsmethoden. Darüber hinaus kann durch die BJH-Methode der Einfluss der Porenoberfläche und Porenverteilung im Bezug zum Porendurchmesser ausgewertet werden (*Abb. 60*).

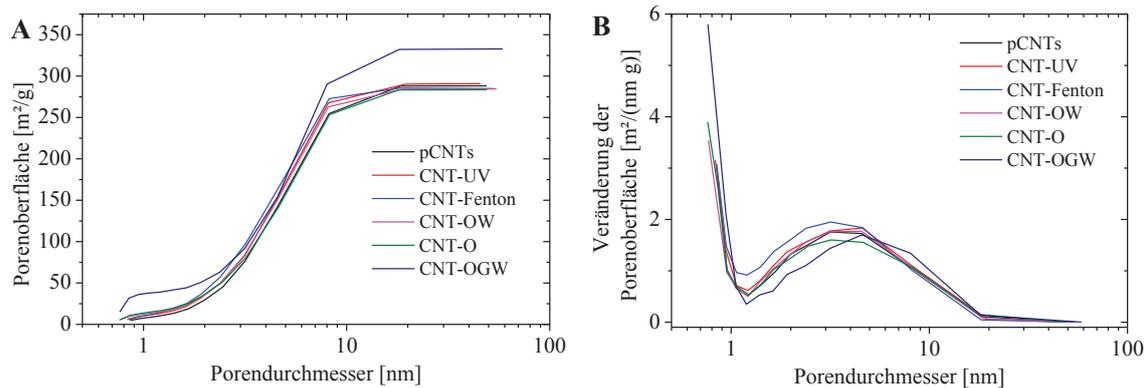


Abb. 60: (A) BJH-Porenoberfläche und (B) Veränderung der Porenoberfläche abhängig vom Porendurchmesser für ausgewählte oxidierte Proben

Die größte Veränderung der Porenoberfläche wird bei einem Porendurchmesser von 2,5 - 6 nm erhalten. Das kann ein Hinweis darauf sein, dass die Adsorption im Inneren von geöffneten CNTs stattfindet [183], da die Außendurchmesser bis zu 16 nm betragen. Es kann sich dabei aber auch um die Bereiche zwischen den einzelnen Röhren handeln. Die Oxidationsverfahren beeinflussten den für die Adsorption wichtigsten Porendurchmesserbereich nur wenig. Man erkennt jedoch, dass die Probe CNT-OGW scheinbar im Bereich der Mikroporen den signifikanten Anstieg der spezifischen Oberfläche aufweist (*Abb. 60-A*). Ein adäquater Verlauf zeigt sich beim Porenvolumen (*Anh. Abb. 14*). Das kann durch ungeordnete amorphe Strukturen entstehen, die eine Adsorption in die Struktur ermöglichen. Eine Reaktion an der CNT-Wand sollte hingegen nur einen minimalen Einfluss auf die Rauigkeit der CNTs haben.

Für alle Aktivierungsproben wurde ebenfalls die gesamte Isotherme mit Adsorption und Desorption gemessen. Es zeigt sich, dass sich durch die Aktivierung bei allen Temperaturen die Oberfläche stark vergrößert hat (*Tab. 16*). Das lässt sich in allen drei durchgeführten Bestimmungsmethoden für die spezifische Oberfläche erkennen. Für die DFT-Auswertung wurde dabei ein Kalkulationsmodell für Kohlenstoff mit Schlitzporen verwendet, das eine hohe Übereinstimmung mit den gemessenen Isothermen zeigt [207]. Unterschiede zwischen den Methoden stammen vor allem aus den Schwankungen zwischen der Adsorption- und der Desorptionsisothermen, die durch Messungenauigkeiten entstanden sind.

Bei der Probe CNT2-A750 beträgt die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche 360% zu dem Ausgangsmaterial pCNTs2. Die Aktivierung bei 850 °C zeigt hingegen eine deutlich geringere spezifische Oberfläche. Scheinbar wird bei zu hohen Aktivierungstemperaturen die Struktur so geschädigt, dass weniger Gas auf der Oberfläche adsorbieren kann. Die Zunahme der Porenoberfläche im Bezug zum Porendurchmesser ist gegenüber den pCNTs2

deutlich verändert, wobei sich die aktivierten Proben untereinander stark ähneln (*Abb. 61*). Vor allem im Durchmesserbereich bis 10 nm steigen die Porenoberflächen stark an, dabei werden bis zu 30% der Porenoberfläche erreicht. Durch die Erhöhung im niedrigen Skalenbereich wird somit die Verteilung der Poren verbreitert, was so auch in [10] für aktivierte Proben beschrieben wurde. Wie sich die Verteilung im Mikroporenbereich darstellt, kann aus den BJH-Ergebnissen nicht geschlossen werden. Man erkennt jedoch, dass Poren unterhalb von 5 nm eine erhebliche Porenoberfläche besitzen. Das zeigt sich noch stärker bei der Auswertung mittels DFT (*Anh. Abb. 15*).

Tab. 16: Bestimmte spezifische Oberfläche durch BET, BJH und DFT sowie das Porenvolumen bei dem maximal vermessenen p/p_0 -Verhältnis und bestimmt durch DFT-Kalkulation für die aktivierten sowie aktivierten und mit O_3 nachbehandelten Proben

	Spezifische Oberfläche [$m^2 g^{-1}$]			Porenvolumen		
	BET	BJH	DFT	[$cm^3 g^{-1}$]	bei p/p_0	DFT [$cm^3 g^{-1}$]
pCNTs2	203	209	201	1,8	0,99104	1,1
CNT2-A650	638	363	574	1,7	0,99377	1,6
CNT2-AO650	564	359	512	1,7	0,99519	1,6
CNT2-A750	749	454	682	2,7	0,99303	2,5
CNT2-AO750	443	282	330	1,5	0,99305	1,4
CNT2-A850	540	329	498	1,7	0,99445	1,6
CNT2-AO850	462	331	425	1,8	0,99218	1,7

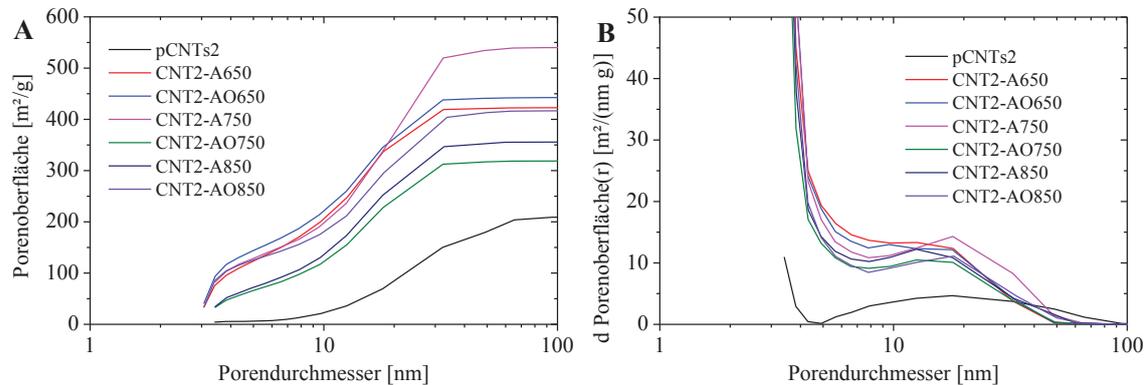


Abb. 61: (A) BJH-Porenoberfläche und (B) Veränderung der Porenoberfläche abhängig vom Porendurchmesser für die aktivierten Proben

4.3.6 Einfluss der Aktivierung auf die Struktur

Aus den Ergebnissen der Morphologieuntersuchungen lässt sich der Vorgang der Aktivierung genauer beschreiben. Das KOH verursacht während der Aktivierung eine partielle Zerstörung der CNT-Struktur. Abhängig von der Aktivierungstemperatur wird dadurch die Stabilität gegenüber O_2 stark verringert. Für CNT2-A850 fällt die Stabilität in den Abbaubereich von Fullerenen bei unter $500^\circ C$. Das lässt eher kleinere Strukturen erwarten, obwohl Jiang et al. [208] berichteten, dass die Röhren der CNTs erhalten bleiben. In den eigenen TEM-Aufnahmen konnten dem entgegen graphitische Fragmente neben intakten CNTs festgestellt werden. Das Öffnen der Wände stellt den Hauptgrund für die Erhöhung der spezifischen Oberfläche dar [69, 79]. Durch die Zersetzung der Wandstruktur dürfte zwar der Pyramidalisierungswinkel verringert werden, der bessere Zugang von beispielsweise O_2 an die kleinen Strukturen würde aber die geringe Stabilität des

Gesamtmaterials hervorrufen. Diese wird durch eine zusätzliche Behandlung mit O_3 sogar noch weiter verringert.

Mit der REM konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass die Agglomerate Löcher im Bereich von 1 - 5 μm aufweisen. Diese können durch KOH-Agglomerate entstanden sein, die beim Aufheizen große Mengen an CNTs zersetzt haben. Da bei sehr hohen Temperaturen eine bessere Verteilung der KOH-Schmelze zu erwarten wäre, wird die Bildung der Löcher bei niedrigeren Temperaturen eingesetzt haben. Ein Fragmentieren der einzelnen CNTs sollte erst nach Diffusion der Kaliumsubstanzen in die CNT-Agglomerate stattgefunden haben. Ansonsten würden nur wenige CNTs eine Strukturveränderung aufweisen und die spezifischen Oberflächen wären entsprechend geringer. Ein Einsetzen der Ätzung der CNT-Wände bei höheren Temperaturen wurde auch von Liu et al. beschrieben [9]. Die große Porenoberfläche im Bereich der Mikroporen zeigt, dass für alle Behandlungstemperaturen über $650\text{ }^\circ\text{C}$ ein Ätzen eingesetzt haben muss. Abgeleitet aus den Morphologieuntersuchungen ist in *Abb. 62* ein denkbarer Verlauf der schrittweisen Fragmentierung dargestellt.

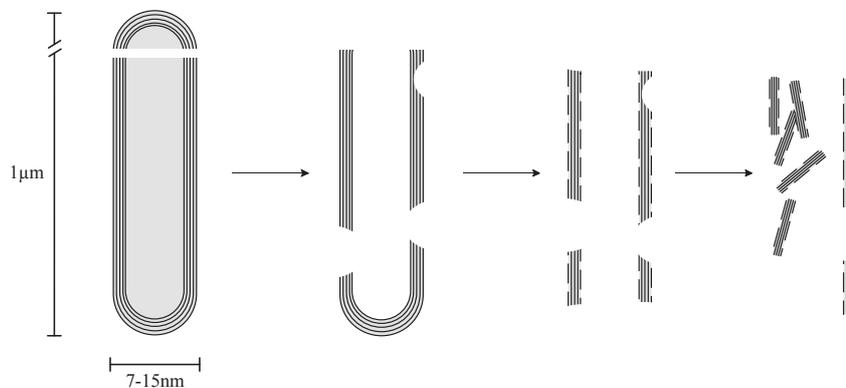


Abb. 62: Schematische Darstellung der Fragmentierung von MWCNTs durch die Aktivierung mit KOH

4.4 Generierung von Sauerstoffgruppen

Die Bestimmung des Funktionalisierungsgrads und die Quantifizierung der spezifischen SFG werden seltener vorgenommen als die Untersuchung der Morphologie (Kapitel 4.3 - *Tab. 13*). Bisher hat sich keine der Analysemethoden als Standard durchgesetzt, da eine gesicherte Quantifizierung nicht möglich ist. Wepasnick et al. [209] haben in ihrem Review einige Grenzen der Methoden aufgelistet (*Tab. 17*).

Die Analyse der spezifischen SFG gestaltet sich vor allem aufgrund der geringen Konzentrationen auf den CNTs schwierig. Bei einem Funktionalisierungsgrad von 10% sind die Einzelgruppen häufig nur mit 2% vertreten. Das führt bei nicht erhöhter Sensitivität für Sauerstoff zu großen Messungenauigkeiten. Darüber hinaus wird die Analyse durch die Interaktion der Gruppen erschwert. So kommt es beispielsweise zu Veränderung der Azidität der SFG durch weitere Gruppen an umgebenden C-Atomen [206]. Für Pyronstrukturen wurden beispielsweise pKs-Werte zwischen -1,4 und 13,4 berechnet, obwohl sie grundlegend zu den bSFG zugeordnet werden [210]. Grund für die Änderung ist die Stabilisierung der protonierten Form über die p-Konjugation durch die sp^2 Struktur. Neben der Azidität wird auch die thermische Stabilität beeinflusst. Durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Carboxyl- und Phenolgruppen werden Carboxylgruppen erst bei erhöhten Temperaturen abgebaut, was zu einer Fehlinterpretation bei der TPD führen kann. Zusätzlich nehmen Eigenschaften der CNTs, wie z.B. der Pyramidalisierungswinkel θ_p , Einfluss auf die Eigenschaften der SFGs. Daraus lässt sich

schlussfolgern, dass nur mit der Kombination mehrerer Analysemethoden eine sichere Aussage über die Menge und Art der SFG getroffen werden kann. Eine Zusammenfassung von analysespezifischen Eigenschaften und Messbereichen ist in **Tab. 18** gegeben.

Tab. 17: Zuordnung von Messfähigkeiten und Limitierungen für die Analysemethoden von SFG auf Kohlenstoffmaterialien nach [209] (* korrigiert nach [211])

	gelieferte Information	Limitierung
XPS	Oberflächenzusammensetzung und Informationen über SFGs	Peakfittung ist mehrdeutig und wird überinterpretiert
IR-Spektroskopie	qualitative Identifizierung der SFG	nicht quantitativ, einige IR-Moden sind zu schwach
Raman-Spektroskopie	I _D :I _G ermöglicht Analyse über Defekte und Reinheit	I _D :I _G kann missinterpretiert werden
Boehm-Titration	Quantifizierung protischer SFG und Lactone*	aprotische SFG können nicht analysiert werden, benötigt viel Analysesubstanz
TPD	Konzentration von organischen Verbindungen und SFG	Dateninterpretation ist meist subjektiv
Chemische Derivatisierung	Direkte Quantifizierung der SFG	nicht alle Gruppen können derivatisiert werden

Tab. 18: Azidität und thermische Stabilität der spezifischen SFG auf Kohlenstoffmaterialien sowie Zuordnung von Messbereichen für die IR-Spektroskopie und XPS

	pKs (Einteilung sSFG, bSFG)	Thermische Zersetzung [°C] [212]	IR-Absorption [cm ⁻¹] [213] [214]	Bindungsenergie in XPS C1s:O1s [eV][215, 216]
Carbonsäure	2 - 6 [217] (sSFG)	100 - 400	1120-1200; 1665-1760; 2500-3300	289,0; 531,2, 533,4
Anhydrid	- (sSFG)	350 - 725	980-1300; 1740-1880	289,0; 531,2, 533,4
Lacton	5 - 9 [206] (sSFG)	180 - 650	1160-1370; 1675-1790	533,4
Phenol	4 - 13,4 [217] (sSFG)	600 - 700	1000-1220; 1160-1200; 2500-3620	285,3; 532,2
Epoxid	- (nSFG)		1000-1300	286,4; 532,2
Ether	-	800	1000-1300	285,3
Pyron	-1,4 - 13,4 [210](bSFG)	> 900	1580-1670	287,8; 531,18
Keton/Chinon	> 8 (bSFG)	700 - 980	1550-1680	287,8; 531,18

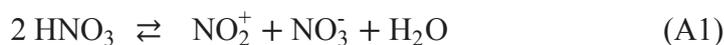
4.4.1 Elementaranalyse

Die bevorzugte Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der CNTs ist die Elementaranalyse. Dabei wird die Probe mit reinem Sauerstoff verbrannt und die stickstoffhaltigen Gase danach zu N₂ reduziert. Anschließend erfolgt eine Trennung der Verbrennungsgase und Quantifizierung mittels WLD oder Gravimetrie. Durch die komplette Verbrennung der Probe wird die Zusammensetzung des Bulks bestimmt. Da die Substanz mit Sauerstoff umgesetzt wird, kann dessen Anteil in der Probe nicht quantifiziert werden. Durch genaue Einwaage des zu analysierenden Materials und Ausschließen nicht bestimmbarer Verunreinigungen, ist jedoch eine Quantifizierung durch Rückrechnung möglich. Da adsorbiertes H₂O zu hohe Sauerstoffanteile auf den CNTs vortäuscht, wurden jeweils 10 mg der Probe kurz vor der Messung erneut bei 120 °C getrocknet und anschließend bis zum Abwiegen in einem Exsikkator gelagert. Untersuchungen auf einer Waage zeigten darüber hinaus, dass bei 10 mg Substanz innerhalb von 10 min an Luft keine Massezunahme durch Sorption von H₂O aus der Luft erfolgte. Die Bestimmung des O-Anteils durch Berechnung ist damit für alle Proben mit hoher Sicherheit möglich, die nicht mit Metallsalzen oder -oxide versetzt wurden. Diese können einen zu hohen Sauerstoffgehalt erwarten lassen. Die Ergebnisse der kompletten Elementaranalyse für ausgewählte Proben sind in **Tab. 19** aufgelistet.

Tab. 19: Komplette Ergebnisse der Elementaranalyse von ausgewählten Proben sowie das Verhältnis aus Sauerstoff zu Kohlenstoff (^aberechnet aus Differenz zu 100%, ^bmöglicherweise zu hohe Werte durch nicht detektierbare Verunreinigung)

	C [m%]	H [m%]	N [m%]	S [m%]	O ^a [m%]	O/C [%]
pCNTs	99,41	0,11	0,02	0,05	0,41	0,4
pCNTs2	99,69	0,17	0,02	0,02	0,10	0,1
CNT-UV	99,33	0,18	0,02	0,09	0,38	0,4
CNT-Fenton	96,58	0,17	0,03	0,17	3,05 ^b	3,2
CNT-OW	97,83	0,24	0,03	0,09	1,81	1,9
CNT-O	94,57	0,22	0,02	0,06	5,33	5,6
CNT-OGW	92,31	0,30	0,03	0,07	7,29	7,9
CNT-RuIO ₄	95,09	0,19	0,05	0,00	4,67 ^b	4,9
CNT-HNO ₃	96,57	0,14	0,20	0,00	3,09	3,2
CNT-NO ₂	95,14	0,18	0,06	0,00	4,61	4,8
CNT-SO ₂	98,45	0,19	0,04	0,39	0,93	0,9

Man erkennt, dass nur bei der Verwendung von HNO₃ als wässriges Oxidationsmittel der Wert für Stickstoff in der Probe ansteigt. Für die Probe CNT-NO₂ liegt der Wert im Bereich der anderen Proben und kann grundlegend auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden. Der erhöhte Wert für CNT-HNO₃ kann durch die Bildung von NO₂⁺ erklärt werden (**Gl. A1**).



Dieses Nitroniumion kann als starkes Elektrophil mit den CNTs analog der Reaktion an Aromaten Nitrogruppen ausbilden [218]. Durch die Umgebung von aktivierenden Gruppen,

wie z.B. Phenol- und Ethergruppen, wird die Bildung noch verstärkt. In der Gasphase liegt NO_2^+ nicht vor, da die Zersetzung zu NO_2 zu schnell stattfindet.

Bei der Probe CNT-SO₂ zeigt sich ein deutlicher Anstieg des S-Anteils. Eine Addition von SO₂ an die CNT-Struktur ist jedoch aufgrund der geringen Reaktivität des Schwefeldioxids unwahrscheinlich. Der S-Anteil wird vermutlich auf Adsorptionsphänomene des SO₂ oder entstehender H₂SO₃ zurückzuführen sein. Der leicht erhöhte Wert bei CNT-Fenton erklärt sich durch Zusatz von H₂SO₄ zum Erreichen des pH-Wertes von 2 während der Oxidation. Da dabei nur geringe Mengen Säure zugesetzt wurden, scheinen die CNTs Schwefelverbindungen zu adsorbieren, die durch alleiniges Waschen mit deionisiertem H₂O nicht zu entfernen sind. Für CNT-HNO₃ kann ebenfalls eine reine Physisorption der Grund für die erhöhten N-Werte sein.

Der Wasserstoffanteil beträgt mindestens 0,14 - 0,17 m%. Numerisch würde das durch das geringe Molekulargewicht von Wasserstoff einer Menge von ca. 2% entsprechen. Da sich der H-Anteil jedoch relativ unspezifisch zum Kohlenstoffanteil verhält, wird hier von einer Messungenauigkeit und nicht von einem tatsächlichem Hydrierungsgrad bzw. Anteil von wasserstoffhaltigen SFG ausgegangen.

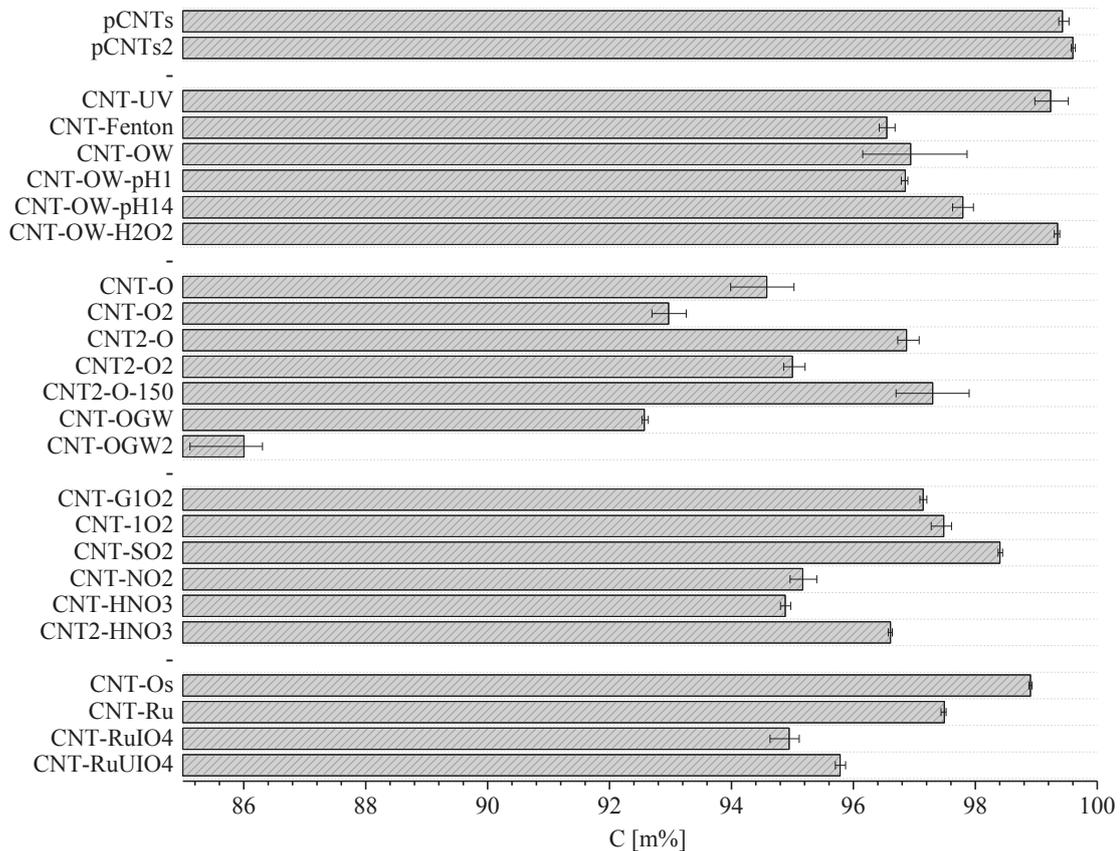


Abb. 63: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil für alle oxidierten CNTs mit Angabe des Wertebereichs der Dreifachbestimmung (2 mg Probe)

Zum Vergleich der Oxidationsmethoden ist in **Abb. 63** der C-Anteil aller oxidierten CNTs aufgetragen. Für die beiden aufgereinigten CNT-Proben ergeben sich Kohlenstoffgehalte von über 99 m%. Das zeigt zum einen die geringe Oxidation des Ausgangsmaterials und zum anderen, dass nur wenig Fremdstoffe enthalten sind.

Durch die Behandlung mit den unterschiedlichen Oxidationsverfahren sinkt der C-Anteil auf bis zu 87 m%. Das stimmt mit der ungefähren Maximalmenge an Sauerstoff für CNTs

überein. Die geringsten C-Anteile und damit die vermutlich höchsten Funktionalisierungsgrade werden dabei von den Ozonolyseproben erreicht. Die AOPs, Oxidationen mit Metalloxidkatalysatoren und anderen gasförmigen Oxidationsmitteln senken den Kohlenstoffanteil auf etwa 95 m%.

Einige Proben zeigen bei der Analyse eine relativ große Schwankungsbreite für die Dreifachbestimmung. Das ist ein Hinweis auf Inhomogenität des Materials, die aufgrund der eingesetzten Analysemenge von 2 mg auf makroskopische Phänomene mehrerer Agglomerate zurückzuführen ist. Bei den Ozonolyseprobe kann es beispielsweise zu einer schlechteren Ausbildung der Wirbelschicht während der Oxidation gekommen sein, sodass Agglomerate nahe der Glasfritte stärker oxidiert wurden.

In der Gruppe der mit KOH aktivierten CNTs zeigt sich ein starker Trend zu niedrigeren C-Anteilen bei hoher Aktivierungstemperatur (*Abb. 64*). Die Werte liegen unerwartet in der gleichen Größenordnung wie die der oxidierten Proben. Bei Kombination der Aktivierung mit der Ozonolyse wurde der Anteil an Kohlenstoff noch weiter verringert und so die Menge an Sauerstoff erhöht. Es zeigte sich dabei für die Proben der drei Aktivierungstemperaturen der gleiche Abbau von Kohlenstoff um 6 m% durch die Oxidation mit O₃. Die strukturellen Unterschiede scheinen demzufolge keine große Auswirkung auf die Effizienz der Oxidation zu haben.

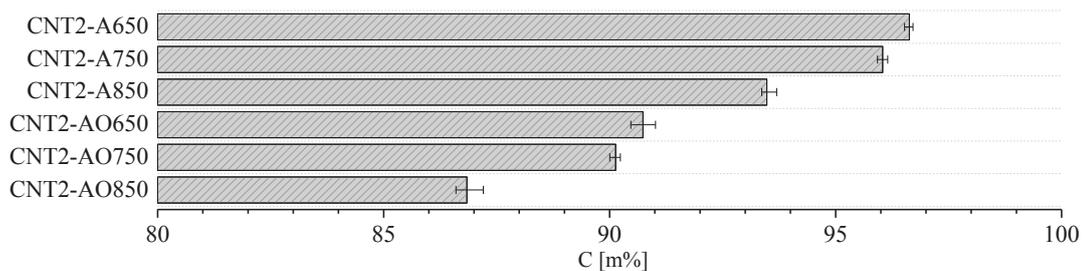


Abb. 64: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil für alle aktivierten CNTs mit Angabe des Wertebereichs der Dreifachbestimmung (2 mg Probe)

4.4.2 Analyse mit IR-Spektroskopie

Für eine schnell durchführbare qualitative Analyse wird üblicherweise die IR-Spektroskopie genutzt. Da CNTs und andere Kohlenstoffmaterialien schwarze Substanzen sind, absorbieren sie ein Großteil der Strahlung über den gesamten Spektralbereich. Deshalb gestaltet es sich schwierig ein verwertbares Spektrum zu erhalten [212]. Darüber hinaus kommt es zu Überlagerungen für die einzelnen SFG aufgrund der Peakbreiten und der ähnlichen Wellenzahlen [214, 219]. Auch bei der Verwendung unterschiedlicher Messverfahren wie FTIR, ATR und DRIFT werden keine gut aufgelösten Spektren erhalten. Die charakteristischen Banden für die SFG auf Kohlenstoffmaterialien sind in *Tab. 18* aufgelistet. Dazu kommt noch die C-C aromatische Streckschwingung bei 1585 - 1600 cm⁻¹. Die üblichen Untersuchungen wurden mittels FTIR-Spektroskopie unter Nutzung von KBr-Presslingen durchgeführt. Dabei werden Masseverhältnisse von 1:50 bis 1:500 CNT:KBr beschrieben [121, 220]. Für die Probe CNT2-O^c wurden jeweils drei Presslinge mit einem Masseverhältnis von 1:200 bis 1:5000 hergestellt und vermessen. Alle erhaltenen Spektren wiesen eine Absorption der IR-Strahlung von mindestens 50% über den gesamten vermessenen Wellenzahlbereich auf (*Anh. Abb. 16*). Die Spektren wurden anschließend durch Glättung und Abzug einer manuell generierten Basislinie aufgearbeitet. Trotzdem

wurden bei Verwendung gleicher CNT:KBr Mischungen deutliche Unterschiede in den Spektren erhalten (*Anh. Abb. 17*). Dies zeigte sich noch gravierender im Vergleich der unterschiedlichen Masseverhältnissen der gleichen CNT-Probe. Weiterführende Analysen mittels FTIR-Spektroskopie wurden deshalb nicht durchgeführt.

Eine Alternative stellt die Ge-ATR-Spektroskopie dar, mit der ausgewählte Proben vermessen wurden (*Abb. 65*). Auch hier sind die charakteristischen Banden nur schwach ausgeprägt. Die Bande für die Streckschwingung des Kohlenstoffgerüsts (1600 cm^{-1}) ist bei allen Proben vorhanden. Vergleicht man die Intensität dieser Bande mit der Carboxylbande (1750 cm^{-1}), erkennt man vor allem bei den überarbeiteten Spektren (*Abb. 65 B*), dass die Ozonolyse in der Gasphase den größten Anteil an sSFG zu generieren scheint. Die Bande bei 1250 cm^{-1} bei CNT-O und CNT-OGW kann ein Hinweis auf Lactone oder Ethergruppen sein. Eine direkte Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Grundlegend ermöglichen die Spektren eine nur ungenaue Analyse der SFG.

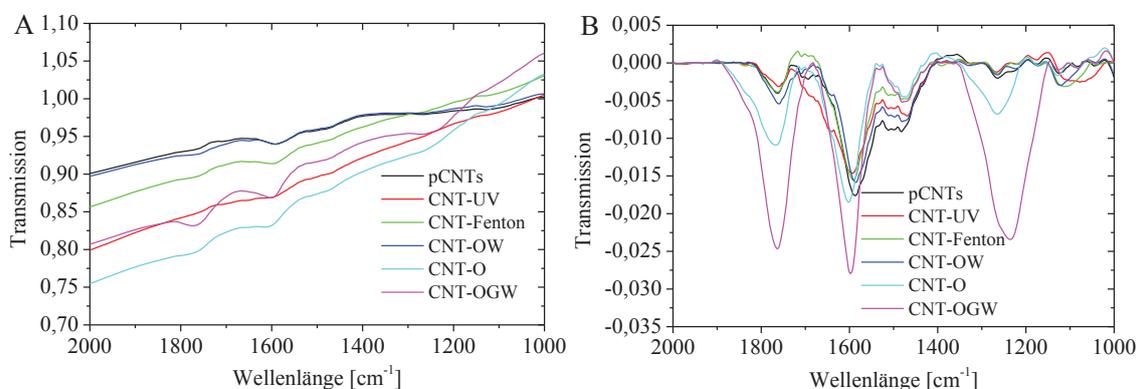


Abb. 65: (A) Geglättete Ge-ATR-Spektren für ausgewählte CNT-Proben (B) basislinienkorrigierte und geglättete Ge-ATR-Spektren für ausgewählte CNT-Proben

4.4.3 Analyse mit XPS

Wirken Röntgenstrahlen auf Kohlenstoffmaterialien ein, werden Rumpfelektronen aus den enthaltenen Atomen herausgelöst, die anschließend aufgefangen und analysiert werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien der Elektronen, erhält man für die einzelnen Elemente getrennte Peaks. Für reine, oxidierte Kohlenstoffmaterialien entspricht das dem C1s-Peak bei 283 eV für Kohlenstoff und dem O1s-Peak bei 532 eV für Sauerstoff. Setzt man die Flächen der Peaks ins Verhältnis, erhält man eine schnelle Aussage über den Funktionalisierungsgrad der Probe.

Für eine quantitative Analyse der spezifischen SFG kann eine Entfaltung der Feinstruktur erfolgen. Grundlage der Entfaltung des C1s-Peaks ist die Verschiebung der Bindungsenergie des Elektrons zu höheren Werten, wenn eines der benachbarten Atome ein Sauerstoffatom ist. Das zeigt sich in einer Schulter des C1s-Peaks bis zu 292 eV. Je nach SFG tritt eine unterschiedlich starke Verschiebung auf, sodass eine quantitative sowie qualitative Analyse möglich ist. Überlagerungen einzelner Gruppen existieren nur für chemisch ähnliche Gruppen wie z.B. Carbonsäuren und Lactone. Eine Auflistung der charakteristischen Bindungsenergien für die SFG befindet sich in *Tab. 18*.

Das Peakmaximum des C1s-Peaks wird durch sp^2 hybridisierten Kohlenstoff gebildet (283,4 eV). Bei leicht höheren Energien (284,5 eV) werden Kohlenstoffatome mit Defektumgebung und sp^3 hybridisierter Kohlenstoff detektiert [221]. Anschließend folgen

die erhöhten Bindungsenergien durch die SFG [215, 216]. Bei über 290 eV zeigen sich abschließend Einflüsse von $\pi - \pi^*$ -Übergängen. Beispielspektren für C1s-Peaks und deren Entfaltung zur quantitativen Bestimmung der SFG sind in **Abb. 66 A** dargestellt.

Die Entfaltung des O1s-Peaks ist aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergie der Elektronen des Sauerstoffs in den SFG ebenso möglich. Auch hier kommt es zu Überlagerung einzelner Gruppen, wobei andere Kombinationen als beim C1s-Peak auftreten. So können nur drei verschiedene Arten von gebundenem Sauerstoff unterschieden werden. Dazu gehören Carbonylsauerstoffe (in COOH , COOR und C=O), Sauerstoffe in Ethern, Epoxiden und Phenolen (C-O-C und C-OH) sowie Sauerstoff in Lactonen und Carbonsäuren, die über Einfachbindungen gebunden sind (COOR , COOH) [215]. Darüber hinaus kann noch ein Anteil für chemisorbiertes H_2O bei 536 eV bestimmt werden [90], der bei den hier beschriebenen Proben aber nicht aufgetreten ist (**Abb. 66 B**).

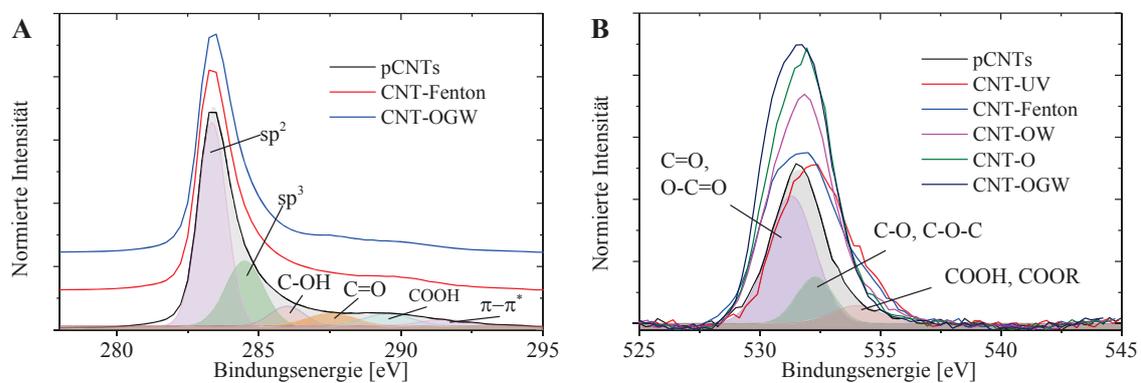


Abb. 66: XPS-Spektren für ausgewählte Proben: (A) C1s-Bande und (B) O1s-Bande mit beispielhafter Entfaltung für die pCNTs (Kumulativer Impulsfit der Gaußfunktionen hellgrau unterlegt)

Die Spektren der vermessenen Proben mussten vor der Entfaltung aufgearbeitet werden. Zuerst erfolgte dazu eine Shirley-Untergrundentfernung. Da es zu leichten Verschiebungen zwischen den Spektren auf der X-Achse gekommen ist ($\Delta < 1$ eV), wurden beide Achsen normalisiert (Kapitel 3.3 - **Abb. 32**). Danach erfolgte die Entfaltung durch Gaußfunktionen, die durch Festlegen von Schranken für alle Spektren die gleiche Form und Position besaßen. Eine geringe Verschiebung der Spektren auf der X-Achse würde sonst deutliche Flächenunterschiede der entfalteten Einzelpeaks verursachen.

Die Auswertung der Spektren zeigte, dass die Form der C1s-Bande für alle Proben annähernd gleich war. Der O1s-Peak wies hingegen für einige Proben eine unterschiedliche Form und Größe auf. Ein solches Ergebnis wurde auch von Maciá-Agulló et al. [176] beschrieben. Für geringe Konzentration der spezifischen SFG führt die Analyse über Entfaltung des C1s-Peaks zu keinen verwertbaren Ergebnissen [222]. Vor allem für die Ausgangsmaterialien werden häufig zu hohe Anteile für SFGs erhalten, die sich mit anderen Messmethoden und im Vergleich der C1s- und O1s-Peaks nicht erklären lassen (Bsp. [90]). Das zeigt sich auch für die pCNTs (**Tab. 20**). Der Defektanteil ist zwar im Vergleich zu den anderen Proben gering, mit einem Wert von 20% aber unerwartet hoch. Auch für die Anteile der SFG sind die Unterschiede zu den oxidierten Proben gering und folgen keinem merklichen Trend.

Tab. 20: Prozentuale Verteilung der Flächen unter den sechs Gaußfunktionen für die charakteristischen Bindungsenergien des entfalteten C1s-Peaks

	sp ²	sp ³	C-OH	C=O	COOH	π-π*
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Bindungsenergie [eV]	283,4	284,5	286	287,4	289,5	291
pCNTs	58,2	20,5	5,8	6,7	3,7	5,1
pCNTs2	59,4	23,4	5,3	5,6	4,3	2,0
CNT-UV	57,4	21,0	7,0	7,4	5,4	1,8
CNT-Fenton	56,3	22,8	7,0	5,3	4,3	4,3
CNT-OW	57,7	22,2	6,5	7,1	5,5	1,0
CNT-OW-pH1	54,3	26,8	6,2	7,0	2,5	3,1
CNT-OW-pH14	56,7	24,1	5,4	7,3	4,4	2,1
CNT-OW-pH14-2	53,4	29,7	2,4	4,7	6,5	3,3
CNT-OW-H2O2	52,7	27,0	5,9	5,3	7,0	2,1
CNT-O	57,1	21,2	6,3	7,1	5,6	2,6
CNT-OGW	57,9	24,9	4,3	6,8	4,6	1,4
CNT-1O2	50,6	30,3	5,4	7,0	4,9	1,8
CNT-Ru	53,6	27,3	5,1	5,1	7,4	2,7
CNT-RuIO4	51,6	27,5	5,8	6,3	6,8	2,1
CNT-A750	55,7	24,3	6,4	2,6	6,6	4,4
CNT-OGW-nK	58,1	24,8	4,4	6,7	4,7	1,4

Tab. 21: Prozentuale Verteilung der Flächen für die charakteristischen Bindungsenergien unter den drei Gaußfunktionen des entfalteten O1s-Peaks sowie das Flächenverhältnis des O1s- zum C1s-Peaks (angegebene Bindungsenergien gelten für die unterstrichenen Sauerstoffatome der SFG)

	<u>C=O</u>	<u>C-O-C</u>	<u>-O-C=O</u>	A _{O1s} /A _{C1s} [%]
	<u>-O-C=O</u> [%]	<u>C-O-H</u> [%]	<u>[%]</u>	
Bindungsenergie [eV]	531	532.4	534	
pCNTs	70	20	10	10
pCNTs2	38	49	13	9
CNT-UV	37	36	27	12
CNT-Fenton	57	21	21	15
CNT-OW	51	36	13	17
CNT-OW-pH1	27	64	9	18
CNT-OW-pH14	59	18	24	15
CNT-OW-pH14-2	33	40	27	10
CNT-OW-H2O2	46	31	24	9
CNT-O	50	40	10	19
CNT-OGW	78	14	8	21
CNT-1O2	42	29	29	9
CNT-Ru	56	33	11	11
CNT-RuIO4	45	48	8	17
CNT-A750	44	53	3	19
CNT-OGW-nK	51	39	10	18

Die Auswertung des O1s-Peaks liefert hingegen gesicherte Ergebnisse. Der O1s-Peak der CNT-UV Probe (*Abb. 66 B*) besitzt beispielsweise im Vergleich zu den pCNTs eine annähernd identische Größe, ist jedoch zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das weist darauf hin, dass mehr Phenol- und Ethergruppen oder Carboxylgruppen bei CNT-UV vorhanden sind. Die genaue Zuordnung von Carbonsäuren ist durch die chemische Zusammensetzung erschwert, da sie bei geringen Bindungsenergien (Carbonylsauerstoff C=O) und bei hohen Bindungsenergien (Hydroxylsauerstoff -OH) detektiert werden. Bei einem symmetrisch breiten O1s-Peak kann entsprechend von einem hohen Anteil Carbonsäuren ausgegangen werden. Tritt ein spezifisch höherer Anteil bei geringen Bindungsenergien auf, weist das auf Ketogruppen hin.

Der hohe Sauerstoffanteil in allen Proben (10 - 20%) kann dadurch erklärt werden, dass die XPS nur Elektronen der Oberfläche detektieren kann. Herausgelöste Elektronen tieferer Schichten, werden vom Festkörper wieder abgefangen. Die Messtiefe für Kohlenstofffasern wurde auf 10 - 15 nm bestimmt [212]. Das entspricht zwar dem Durchmesser eines MWCNTs, kann aber ein Indiz auf eine erhöhte Menge an SFG auf den äußeren CNTs eines Agglomerats sein. Hingegen sollten Inhomogenitäten aufgrund der Größe der Messfläche ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$) nicht auftreten, da so unzählige CNTs simultan vermessen werden. Dennoch kann es Einflüsse durch die unebene Oberfläche geben [212]. Physisorbiertes H₂O oder O₂ sollten die Messergebnisse jedoch nicht beeinflussen, da die XPS unter Ultrahochvakuum ($2,7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$) durchgeführt wurde. Der über $A_{\text{O1s}}/A_{\text{C1s}}$ bestimmte Funktionalisierungsgrad weist ähnlich Trends wie die Elementaranalyse auf. Die mit Ozonolyse behandelten CNTs sind am stärksten oxidiert, wobei die KOH Aktivierung bei 750 °C nur ein geringfügig niedrigeres Ergebnis aufzeigt. Das stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen der Elementaranalyse überein.

Darüber hinaus wurden bei allen Proben keine Peaks für Co (Co2p: 778 eV), Mn (Mn2p: 639 eV), Ru (Ru3d: 280 eV) und Fe (Fe2p: 706 eV) festgestellt. Wahrscheinlich ist die Methode nicht sensitiv genug, um die geringen Konzentrationen zu bestimmen, die beispielsweise bei CNT-Ru für den Abbau unter Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen gesorgt hat.

4.4.4 Analyse mit TGA unter inerten Bedingungen und TPD

Werden CNTs in inerter Atmosphäre thermisch behandelt, kann ein Abbau von amorphem Kohlenstoff und CNTs mangels fehlendem Oxidationsmittel nicht stattfinden. Es werden ausschließlich SFG je nach chemischer Zusammensetzung als CO oder CO₂ aus dem Gitter herausgelöst [121].

Die erhaltenen Abbaukurven weisen alle einen gleichmäßigen Verlauf auf (*Abb. 67*), wobei kein Unterschied zwischen aktivierten und oxidierten Proben auftritt. Das liegt daran, dass der Abbau der spezifischen SFG durch das inhomogene Material nicht bei definierten Temperaturen stattfindet [223]. Grundlegend werden aber sSFG bei niedrigeren Temperaturen als bSFG abgebaut (*Tab. 18*), sodass der Masseverlust in gewissen Temperaturbereichen eine grobe Zuordnung ermöglicht. Goncalves et al. [224] zeigten durch eine thermischen Nachbehandlung einer mit HNO₃ behandelten Probe, dass erst über 600 °C unter inerten Bedingungen bSFG und Phenole abgebaut werden, der Großteil der sSFG aber unterhalb 600 °C entfernt werden kann. Für die Bestimmung des Masseverlusts (*Tab. 22*) bis zu einer bestimmten Temperatur wurden die Originalspektren geglättet, um die

Ergebnisse durch die Messungenauigkeit bzw. Abweichungen durch Erschütterung nicht zu verfälschen (vgl. *Anh. Abb. 18* mit *Anh. Abb. 19*).

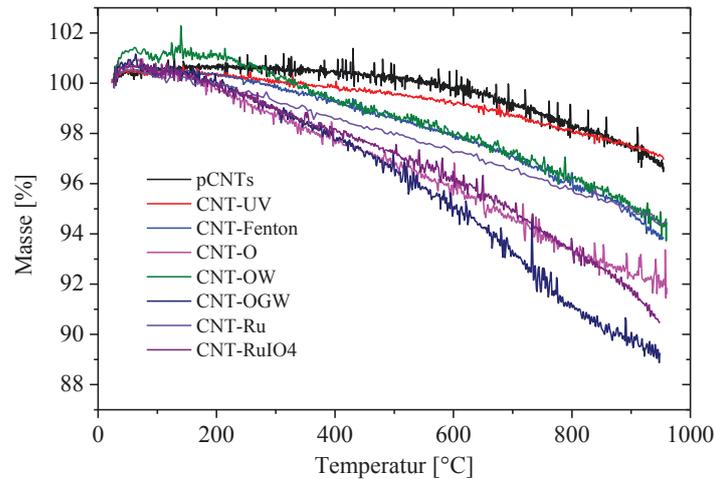


Abb. 67: TGA unter He für ausgewählte oxidierte CNT-Proben (10 K min^{-1} ; $2,4 \text{ l h}^{-1}$ He; 5 mg Probe)

Tab. 22: CNT-Masse bei spezifischen Temperaturen während der TGA in He (10 K min^{-1} ; $2,4 \text{ l h}^{-1}$ He; 5 mg Probe)

	Masse bei					
	300 °C	Δm zu RT	600 °C	Δm Zu 300 °C	950 °C	Δm zu 600 °C
pCNTs	100,4	0,4	99,9	-0,5	97,7	-2,2
pCNTs2	100,6	0,6	100,5	-0,1	96,7	-3,9
CNT-UV	100,1	0,1	99,2	-0,9	97,1	-2,1
CNT-Fenton	99,8	-0,2	97,9	-1,9	93,8	-4,1
CNT-OW	98,7	-1,3	98,0	-0,6	94,2	-3,9
CNT-OW-pH1	99,9	-0,1	97,2	-2,7	92,3	-5,0
CNT-OW-pH14	100,2	0,2	98,7	-1,5	94,7	-4,0
CNT-OW-pH14-2	101,0	1,0	100,0	-1,0	96,1	-3,8
CNT-OW-H2O2	100,2	0,2	99,3	-0,9	96,5	-2,8
CNT-O	98,7	-1,3	95,8	-2,9	92,0	-3,9
CNT-O2	99,3	-0,7	96,3	-3,0	91,5	-4,9
CNT2-O	99,7	-0,3	97,3	-2,4	94,7	-3,0
CNT2-O2	99,8	-0,2	98,1	-1,7	95,7	-3,2
CNT2-O-150	100,7	0,7	99,2	-1,5	95,0	-4,2
CNT-OGW	98,9	-1,1	95,1	-3,8	89,3	-5,8
CNT-OGW2	91,6	-8,4	85,6	-6,0	77,1	-8,5
CNT-HNO3	99,5	-0,5	97,9	-1,6	94,3	-3,6
CNT-Ru	99,3	-0,7	97,3	-1,9	94,3	-3,0
CNT-RuIO4	99,0	-1,0	96,2	-2,8	90,6	-5,7
CNT-Os	99,4	-0,6	97,2	-2,2	93,7	-3,5
CNT-NO2	99,1	-0,9	96,5	-2,5	91,5	-5,1
CNT-SO2	99,8	-0,2	98,4	-2,8	95,2	-3,2
CNT-G1O2	100,2	0,2	99,0	-1,0	95,4	-3,6
CNT-1O2	100,1	0,1	98,9	-1,2	93,9	-5,0
CNT-HNO3	100,3	0,3	97,9	-2,4	94,1	-3,8
CNT2-HNO3	99,5	-0,5	97,9	-1,6	94,3	-3,6

Die teilweise aufgetretene Massezunahme von 1% bis 300 °C kann auf gerätespezifische Fehler zurückgeführt werden, da sie auch nach langer Equilibrierungsphase vor dem Aufheizen auftritt. Proben, die einen Masseverlust bis zu 300 °C zeigen, sollten diesen Effekt durch Abbau von sSFG kompensiert haben. Die CNT-OGW2 Probe zeigt hier analog zu der TGA in Luft einen Masseverlust von fast 10%. Eine Aussage über die Art der enthaltenden SFG ist dabei nicht möglich, da der sp^3 -Anteil zu einer allgemein geringen Stabilität führt. Die anderen Ozonolyseproben zeigen einen Masseverlust bis zu 1,3% in diesem Bereich. Über 300 °C wurde bei allen vermessenen Proben ein Masseverlust detektiert, der primär durch sSFG hervorgerufen wird. Dabei sollten Anhydride, Lactone und stabilere Carbonsäuren den Hauptanteil ausmachen. Bei Temperaturen über 600 °C werden vor allem Phenol-, Keto-, aber auch auf Lactongruppen abgebaut [206]. In beiden Temperaturbereichen zeigen die CNT-OGW Proben den größten Masseverlust. Vor allem bei hohen Temperaturen ist eine Differenzierung der SFG allein durch den Masseverlust erschwert. Mit Hilfe einer Quantifizierung der entstehenden Abbaugase CO und CO₂ konnte für einige Proben die Unterscheidung zwischen Lactonen und anderen Gruppen spezifischer erfolgen. Für die Auswertung der CO- und CO₂-Menge wurde von Figueiredo et al. [11, 214] eine Entfaltung mittels Gaußfunktionen vorgeschlagen. Die Gaußfunktion entspricht dabei der Normalverteilung der Bindungsenergien, die SFG aufgrund der variierenden chemischen Umgebung besitzen. Die Funktionen wurden für alle Proben so gefittet, dass sich das Maximum der Gaußkurve bei festgelegten Temperaturen befand (**Abb. 68**). Diese Temperaturen wurden der Literatur entnommen und leicht angepasst ($\Delta < 20$ °C) [121, 206]. Für eine SFG werden dabei teilweise mehrere Kurven erstellt (z.B. für Lactone).

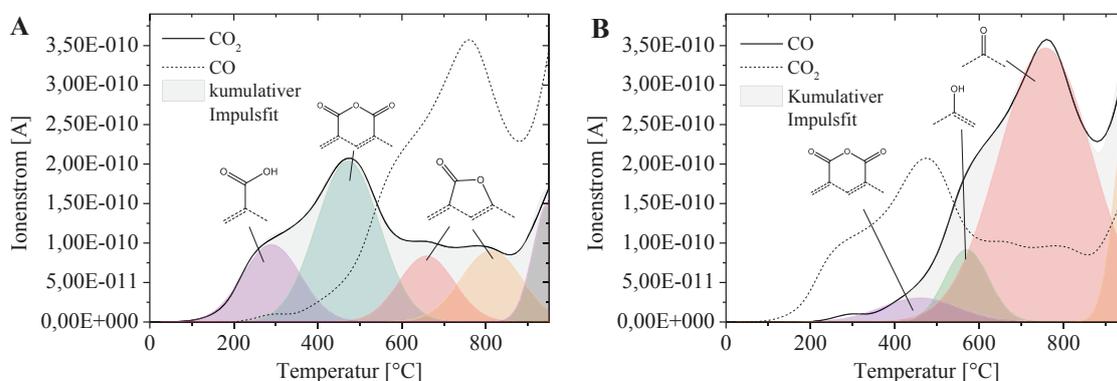


Abb. 68: TPD von CO₂ und CO der CNT-OGW Proben mit der Darstellung der Gaußfittung nach Figueiredo für (A) CO₂ und (B) CO (10 K min⁻¹; 2,4 l h⁻¹ He; 5 mg Probe)

Die Summe der einzelnen Gaußpeaks führte dabei nicht immer zu einer Übereinstimmung mit den real gemessenen CO- oder CO₂-Mengen. Das liegt vor allem daran, dass die detektierten Mengen stets eine veränderte Temperaturverteilung durch Inhomogenität der Proben aufwiesen. Weiterhin konnten Transportlimitierung und Sorption von CO und CO₂ Einfluss auf die Ergebnisse nehmen [121, 169]. Um diese Einflüsse zu untersuchen, wurde eine Messung mit einer stufenweisen Aufheizrate für CNT-OGW durchgeführt (**Abb. 69**). Es zeigte sich, dass bei konstanten Temperaturen über 600 °C die Masse kontinuierlich abnahm und für CO₂ die Werte nicht auf 0 gesunken sind. Da bei hohen Temperaturen auch unerwartet viel CO₂ bei geringen Mengen CO detektiert wurde, lässt das auf den Eintrag von H₂O oder O₂ durch das He schließen. Bei 700 °C wird ein konstanter Masseverlust von

2 m% h⁻¹ über 10 h erhalten (*Anh. Abb. 20*). Dabei werden gleichbleibend $4 \cdot 10^{-11}$ A für CO₂-Ionen pro Messung detektiert. Da bei der Vermessung der Proben eine Heizrate von 10 K min⁻¹ verwendet wurde, kommt es so nur zu einer Überbestimmung von ca. 2 m%. Dabei wird primär CO zu CO₂ oxidiert, wodurch bei geringen Konzentrationen von bSFG kein CO detektiert wird.

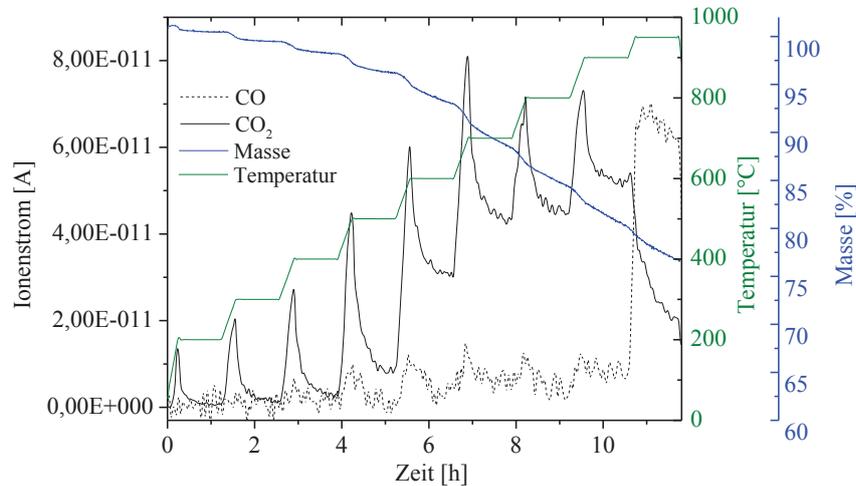


Abb. 69: TPD von CO₂ und CO für CNT-OGW bei einer stufenweisen Aufheizrate sowie TGA (2,4 l h⁻¹ He; 5 mg Probe)

Tab. 23: Berechnete Fläche unter den Gaußfunktionen der TPD-Profile der detektierten Ionen von CO₂ und CO bei den entsprechenden Abbautemperaturen der SFG [$\cdot 10^{-9}$ A]

	Carbonsäure	Anhydrid	Lacton	Phenol	Keton	Pyron
	250 °C	460 °C	650 °C, 800 °C	570 °C	760 °C	930 °C
pCNTs	0,9	1,5	15,6	5,4	12,9	48,4
CNT-UV	2,8	5,3	19,2	3,4	9,8	33,9
CNT-Fenton	9,4	15,8	31,2	0,0	6,0	42,0
CNT-OW	15,9	16,1	9,2	4,6	9,5	48,2
CNT-O	23,4	30,6	51,1	68,0	13,3	120,9
CNT-OGW	16,8	38,3	30,1	11,9	96,5	24,2
CNT-Ru	15,2	16,9	15,2	6,0	12,9	82,2
CNT-RuIO4	14,7	16,8	12,7	31,3	28,7	93,7

Aus den Ergebnissen der Fittung kann abgeleitet werden, dass CNT-O und CNT-OGW deutlich mehr Phenol- und Ketogruppen als die AOP-Proben besitzen (*Tab. 23*). Die Zugabe von Wasserdampf bei der Oxidation führt dabei zu einem Freisetzen von CO bei höheren Temperaturen. Das erhöht die Menge an Ketogruppen bei der Entfaltung deutlich. Betrachtet man jedoch die CO-Kurven, erkennt man, dass der Unterschied nicht so stark ausgeprägt ist (*Abb. 70*). Da Phenol- und Ketogruppen im Katalysatorkreislauf der ODEB enthalten sind, sollten beide Proben ähnlich gute Ausbeuten zeigen. Die Verwendung von RuO₄ als Metalloxidkatalysator weist ebenso erhöhte Mengen an CO abgebenden Gruppen auf, wobei die Menge an Carbonsäuren und Anhydriden gegenüber den Ozonolyseproben deutlich geringer ausfällt. Das lässt darauf schließen, dass tatsächlich eine selektivere Oxidation durch die Metalloxidkatalysatoren möglich ist, obwohl eine Bildung von sSFG nicht ganz

ausgeschlossen werden kann. Die Verwendung von NaIO_4 anstatt von H_2O_2 für die Reoxidation des Katalysators zeigt hier einen deutlichen Vorteil für die Bildung von Phenol- und Ketogruppen.

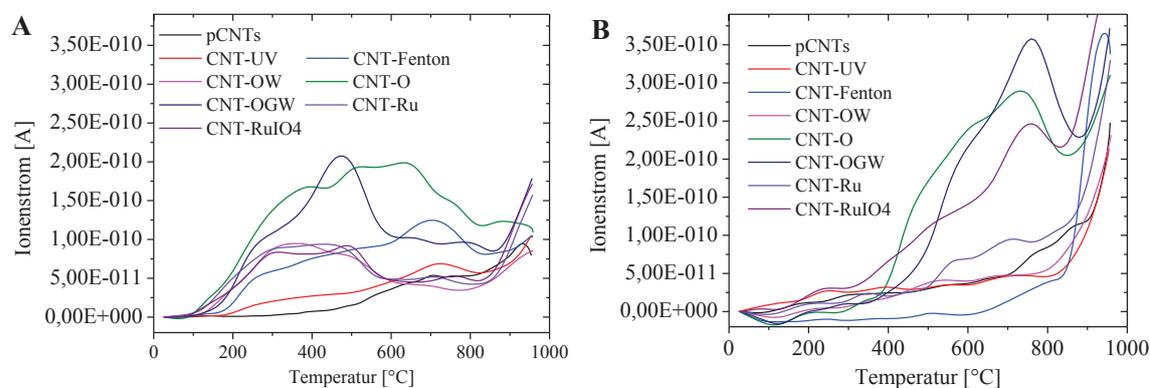


Abb. 70: TPD von (A) CO_2 und (B) CO für ausgewählter oxidierter Proben (10 K min^{-1} ; $2,4 \text{ l h}^{-1} \text{ He}$; 5 mg Probe)

4.4.5 Analyse mit Boehm-Titration

Die durch H. P. Boehm beschriebene Säure-Base-Titration ermöglicht eine quantitative Bestimmung spezifischer SFG auf der Grundlage der unterschiedlichen pK_s -Werte [225]. Die Deprotonierung bzw. Ringöffnung der Gruppen erfolgt durch Basen mit höheren pK_s -Werten (Abb. 71), wodurch die Base neutralisiert und bei der anschließenden Rücktitration mit HCl nicht mehr bestimmt wird. Die Differenz zwischen der unbehandelten Basen und den mit Kohlenstoffmaterialien umgesetzten Basen entspricht den äquimolaren Mengen der SFGs.

Die Bestimmung über die Boehm-Titration hat gegenüber der direkten potentiometrischen Titration der CNTs den Vorteil, dass ein erkennbarer Endpunkt bestimmt und die eigentliche Titration schnell durchgeführt werden kann [225, 226].

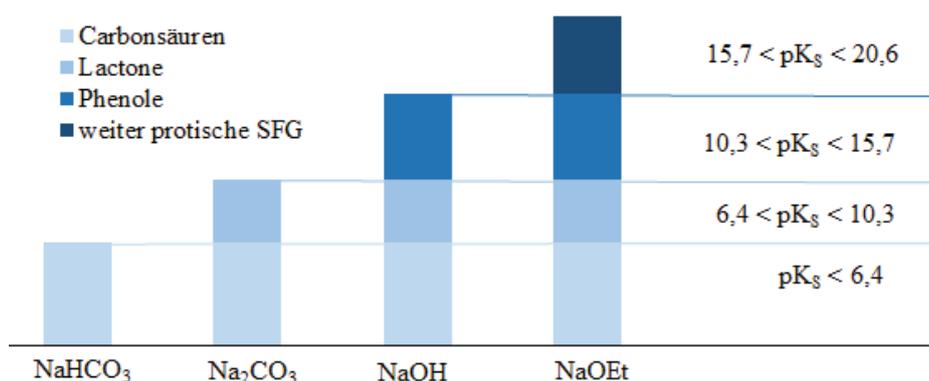


Abb. 71: Detektierbare SFGs mit ihrem pK_s -Bereich für die in der Boehm-Titration verwendeten Basen

Welche Gruppen tatsächlich durch die Basen umgesetzt werden, ist abhängig von der chemischen Umgebung und der daraus resultierenden Azidität. Allgemein wird angenommen, dass NaHCO_3 nur Carbonsäuren umsetzen kann. Die etwas stärkere Base Na_2CO_3 reagiert zusätzlich per Ringöffnung mit Lactonen, und Phenole werden durch NaOH deprotoniert. Die Detektion von bSFG durch Titration gestaltet sich schwierig. Boehm selbst

postulierte die Bildung des Natriumsalzes eines Hemiacetals mit NaOEt an reaktiven Ketogruppen [211], wies aber auch darauf hin, dass nicht alle Ketogruppen eine Reaktion mit NaOEt eingehen (**Abb. 72**). Andere Autoren behandelten die CNTs zusätzlich zu den Basen mit HCl, um die Oberflächenbasizität zu bestimmen. Sie haben aber keine Reaktion zwischen Gruppen und der Säure aufgeklärt [227, 228]. In weiteren Publikationen wird wiederum beschrieben, dass nur nichtphenolische Hydroxylgruppen mit HCl titriert werden können [229]. Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist ungeklärt, ob es tatsächlich möglich ist, Ketone mit der Boehm-Titration zu quantifizieren.

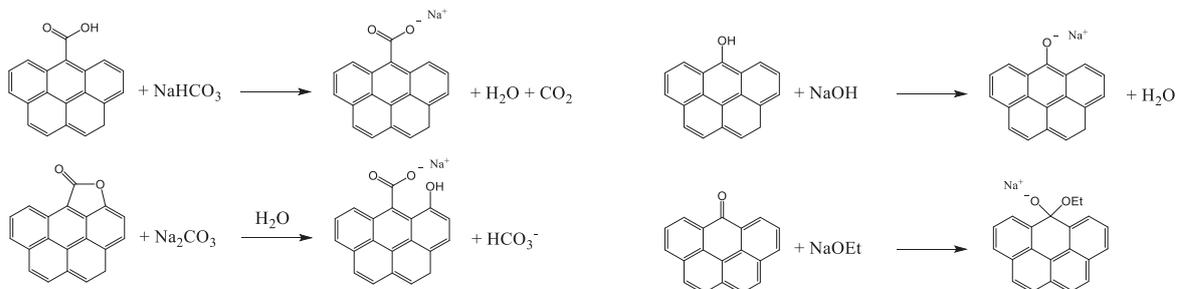


Abb. 72: Neutralisationsreaktionen für die eingesetzten Basen an SFG in der Boehm-Titration am Beispiel der jeweils stärksten Base dargestellt an einem Ausschnitt einer CNT-Wand

Aufgrund der geringen Konzentration der spezifischen SFG ist die Boehm-Titration extrem stör anfällig und benötigt die Entwicklung eines standardisierten Messverfahrens. Um die besten Parameter herauszustellen, wurden einzelne Einflussgrößen untersucht.

Der Einfluss von CO_2 ist ein häufig diskutiertes Problem [230, 231]. Es löst sich in H_2O und bildet Kohlensäure, die bei basischen pH-Werten zu HCO_3^- und CO_3^{2-} umgewandelt wird. Es kommt dadurch zu einer Titrationskurve mit zwei Äquivalenzpunkten. Titriert man nur bis zum neutralen pH-Wert von 7, führt das zu einer Überbestimmung der SFG. Der Einfluss des CO_2 kann eliminiert werden, indem man als Endpunkt den zweiten Äquivalenzpunkt bei niedrigen pH-Werten (ca. pH5) festlegt [230]. Das kann durch Ausgasungsexperimente mit Inertgasen bestätigt werden (**Abb. 73 A**). Die dadurch leichte Verschiebung zu höheren Werten hat aufgrund der gleichen Auswertung der unbehandelten Base keinen Einfluss auf die Ergebnisse.

Die Behandlungsdauer der Basen mit den CNTs ist ebenfalls ein wichtiger Parameter, da die Base in die Poren bzw. Agglomerate der CNTs vordringen muss, um alle SFG umzusetzen. Bei zu geringen Einwirkzeiten werden nur Anteile der Gruppen detektiert. Die Werte für die Behandlungsdauer auf dem Horizontalschüttler erreichten ein Maximum nach drei Tagen und blieben anschließend annähernd konstant (**Abb. 73 B**). Darüber hinaus zeigte sich, dass eine Ultraschallbehandlung einen positiven Einfluss auf die Ergebnisse nimmt. Visuell stellt man ebenfalls eine bessere Dispergierung der CNTs fest. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass ohne Ultraschall eine deutlich längere Behandlung mit der Base notwendig wäre, um durch Diffusion in die größeren Agglomerate vorzudringen.

Die Basen wurden vor der Vermessung über einen Filter (Rückhaltebereich: 2 - 3 μm) quantitativ von den CNTs abgetrennt, da sonst eine Volumenänderung durch den Feststoff beim Pipettieren stattfinden kann. Das Filtrieren nimmt dabei keinen Einfluss auf die Ergebnisse [232]. Zur quantitativen Überführung in einen Maßkolben wurden die CNTs mit deionisiertem H_2O gewaschen und die Basen so auf 100 ml (Faktor 4) verdünnt.

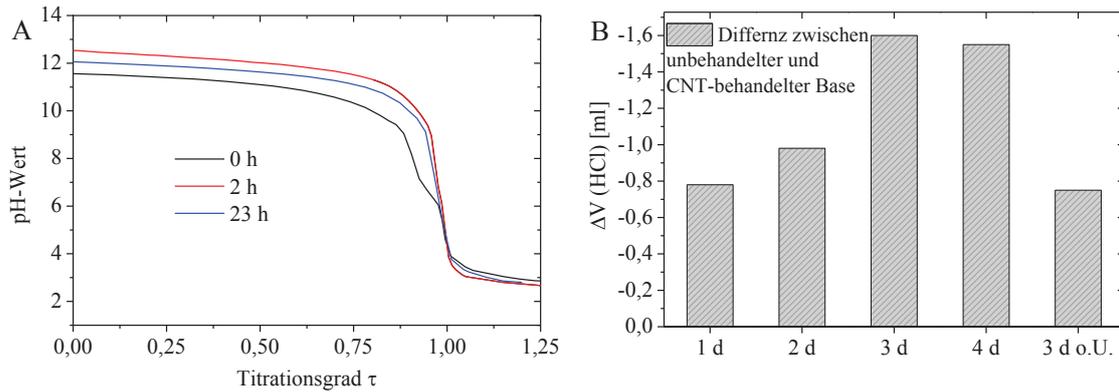


Abb. 73: (A) Einfluss des Ausgasen von CO_2 mit 3 l h^{-1} Ar auf die Titrationskurve von $0,1 \text{ M NaOH}$ mit $0,1 \text{ M HCl}$ (B) Einfluss der Behandlungsdauer der 100 mg CNTs mit $25 \text{ ml } 0,1 \text{ M NaOH}$ bei der Boehm-Titration (1 d, 2 d, 3 d: mit vorheriger Ultraschallbehandlung 15 min; o.U.: ohne Ultraschallbehandlung)

Ein signifikanter Einfluss der Probenmenge auf die Ergebnisse der Titration konnte nicht festgestellt werden. Bei Verdopplung der Masse kam es auch zu einer doppelt so großen Volumendifferenz von HCl zur unbehandelten Base (Abb. 74). Um den Fehler durch die Instrumentierung aber auch den Verbrauch der Probe gering zu halten, wurde deren Masse auf 100 mg festgelegt. Die Bestimmung an den CNT-Proben erfolgte durch Vermessung von jeweils drei Probenansätzen, um die Schwankung durch die Einzelmessungen zu minimieren.

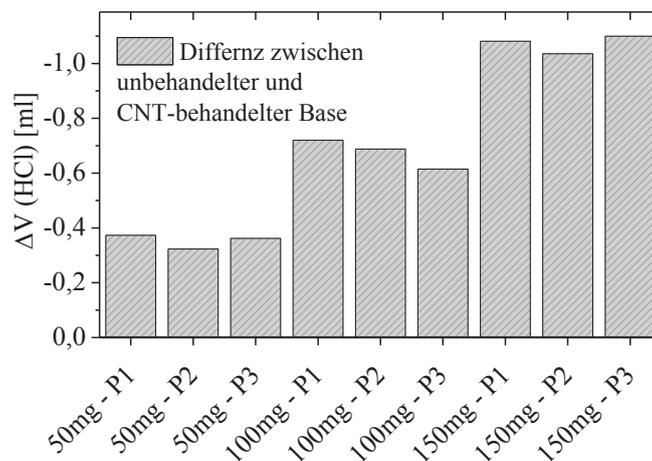


Abb. 74: Einfluss der CNT-Masse auf den Verbrauch an $0,1 \text{ M HCl}$ bei der Boehm-Titration (CNT-Behandlung: $25 \text{ ml } 0,1 \text{ M NaOH}$; 15 min Ultraschall; 3 t Schüttelapparatur; P1-3: Einzelwerte der Dreifachbestimmung)

Um eine Aussage über die selektive Bildung der einzelnen SFG treffen zu können, wurden charakteristische Proben für die verschiedenen Oxidationsverfahren und Oxidationsbedingungen ausgewählt und mit der Boehm-Titration vermessen (Abb. 75). Dabei wurden mehrere Proben parallel in Chargen behandelt, um systematische Fehler besser erkennen und ausschließen zu können. In der Charge 2 (Abb. 75 B) wurden beispielsweise negative Werte für die Lactongruppen erhalten, sodass die Base Na_2CO_3 hier nicht mit ausgewertet wurde und die Menge an Lactonen mit Phenolen zusammen angegeben ist. Die Messschwierigkeiten lassen sich vor allem auf den geringen Stoffmengenanteil der Gruppen

für die Ozonungsproben zurückführen. Zum Vergleich wurden die pCNTs der Charge 1 in *Abb. 75 B* und *Abb. 75 C* mit übertragen.

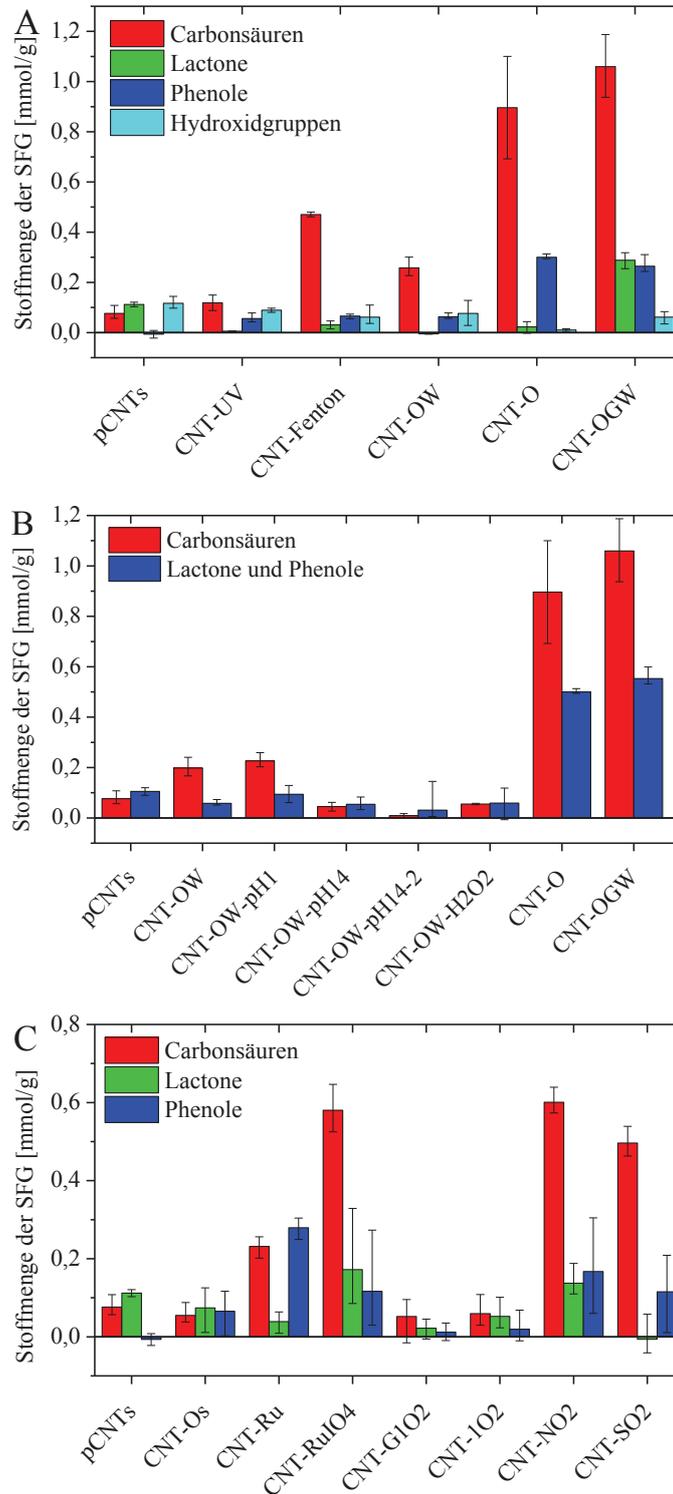


Abb. 75: Ergebnisse der Boehm-Titration mit Angabe des Wertebereichs für die Dreifachbestimmung für ausgewählte Proben zur Untersuchung der verschiedenen Oxidationsverfahren (A) Charge 1 (B) Charge 2 (C) Charge 3 (CNT-Behandlung: 100 mg CNTs; 25 ml Base; 15 min Ultraschall; 3 t Schüttelapparatur)

Die Behandlung mit HCl wurde nur für die Charge 1 durchgeführt (*Abb. 75 A*). Es zeigte sich, dass die erhaltenen Werte relativ niedrig sind und sich zumindest für die AOPs im

Bereich der berechneten Phenolgruppen aus den Basenbestimmungen befinden. Für CNT-O und CNT-OGW Proben betragen die Werte fast Null, obwohl die Proben bei anderen Analysemethoden (z.B. TPD) den höchsten Anteil an bSFG aufweisen. Da eine Protonierung von Ketonen durch HCl nicht zu erwarten ist, wird vermutet, dass nur eine Adsorption an Hydroxidgruppen detektiert wurde.

Eine Behandlung mit NaOEt wurde ebenfalls nur für die Charge 1 durchgeführt (*Abb. 76*). Das NaOEt wurde dafür mit Natrium in getrocknetem EtOH hergestellt. Durch die Verdünnung mit H₂O nach dem Absaugen der CNTs wird das überschüssige NaOEt in NaOH umgewandelt und kann analog vermessen werden. Die erhaltenen Werte liegen jedoch deutlich über den Ergebnissen der anderen Basen. Das kann durch die unterschiedliche Dichte (0,79 g cm⁻³) und den höherem Dampfdruck des Ethanols erklärt werden. Darüber hinaus folgen die erhaltenen Werte nicht dem Trend der anderen Basen. Die pCNTs besitzen den dritthöchsten Messwert, CNT-Fenton und CNT-OW weisen geringere Werte als CNT-UV auf.

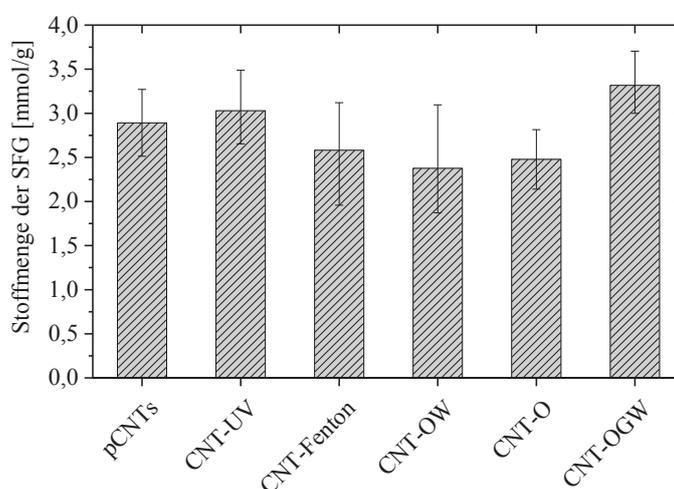


Abb. 76: Einfluss der CNT-Masse auf den Verbrauch an 0,1 M HCl bei der Boehm-Titration (CNT-Behandlung: 25 ml 0,1 M NaOEt in EtOH, 15 min Ultraschall, 3 t Schüttelapparatur)

Fehlerberechnung für die Boehm-Titration

Aufgrund der gehobenen Probenvorbereitung beim Arbeiten mit heterogenem Analysenmaterial ergeben sich deutlich mehr Fehlerquellen als bei normalen Säure-Basen-Titrationen. Erschwerend kommt hinzu, dass nur die Differenz zwischen der behandelten und der unbehandelten Base (Nullwert) dem gesuchten Analysenergebnis entspricht. Die erhaltenen Resultate befinden sich im Bereich 0-1% des Aliquotvolumens der unbehandelten Base (< 0,1 ml).

Zur Verifizierung der Analysemethode wurde für die Charge 2 parallel zu den volumenbezogenen Arbeitsschritten die Massen der Lösungen gewogen (*Tab. 24*). Aus den Masseunterschieden wurde dann der prozentuale Fehler berechnet. Die Summe stellt dabei den Maximalfehler dar. Dieser umfasst den gesamten Wertebereich der erhaltenen Ergebnisse. Bezieht man die Fehler auf ein typisches Messergebnis, das einer Differenz von 0,05 ml HCl zwischen der Nullprobe und der Probe entspricht, erkennt man, dass der Maximalfehler über 100% des Messwertes ausmacht (*Tab. 25*).

Da sich alle Fehler nicht gegenseitig bedingen, dürfte sich der reale Fehler im Bereich des größten Teilfehlers befinden, wobei der Fehler durch die Vollpipette durch die Vermessung

von vier Aliquoten und die restlichen Fehler durch die Dreifachbestimmung ausgeglichen werden konnten. Es zeigt sich bei den CNT-Proben, dass bei großen Messergebnissen größere Werteschwankungen auftreten (**Abb. 75**). Das weist darauf hin, dass die Fehler primär von der Menge der SFGs und damit vom Material sowie dessen Inhomogenität abhängen.

Tab. 24: Wertebereich der gemessenen Massen nach den einzelnen Arbeitsschritten der Boehm-Titration für die Charge 2 und daraus bestimmter Fehler bezogen auf die Masse eines Aliquots (*Angabe Hersteller)

	Zugabe 25 ml	Verdünnen auf 100 ml	10 ml Vollpipette	Summe (Maximalfehler)
Wertebereich [g]	25,051 - 25,114	99,793 - 100,157	9,949 - 9,994	
Fehler [%]	0,125	0,18	0,2*	0,503

Tab. 25: Berechneter Fehler und entsprechender Wertebereich der Arbeitsschritte der Boehm-Titration bezogen auf eine typische Volumendifferenz zwischen Probe und der reinen Base ($\Delta V=0,05$ ml von einem 10 ml Aliquot)

	Zugabe 25 ml	Verdünnen auf 100 ml	10 ml Vollpipette	Summe (Maximalfehler)
Berechneter Fehler [%]	26	38	40	104%
Berechneter Wertebereich [ml]	0,037 - 0,063	0,031 - 0,069	0,03 - 0,07	-0,002 - 0,102

4.4.6 Analyse durch chemische Derivatisierung

Mit den klassischen und üblicherweise verwendeten Analysemethoden für Kohlenstoffmaterialien ist eine Detektion von bSFG nur bedingt möglich. Da diese die aktiven Zentren für die ODEB darstellen, wurde eine alternative Methode zur Quantifizierung gesucht. In der Polymerforschung wurde zur Bestimmung geringer Konzentrationen von SFGs die FLOSS-Methode (engl. *fluorescence labeling of surface species*) verwendet [233]. Die zu untersuchenden Gruppen werden dabei mit fluoreszierenden Substanzen umgesetzt, die selektiv und stöchiometrisch mit einer SFG reagieren. Durch Kombination unterschiedlicher funktioneller Gruppen an der fluoreszierenden Substanz (z.B. 5-(Dimethylamino)-naphthalin-1-sulfonyl-Verbindungen [222]) können die einzelnen SFG markiert werden. Die Reaktion an Ketogruppen erfolgt dabei über Hydrazinderivate. Diese reagieren selektiv mit Ketonen und nicht mit dem Carbonylanteil von Carbonsäuren [222].

Die Derivatisierung wird für Kohlenstoffmaterialien relativ selten eingesetzt, da die Analyse meist aufwendige und kostenintensive Instrumente zur Quantifizierung benötigt. Neben den aromatischen Verbindungen als Fluoreszenzmarker werden auch kleine Kohlenwasserstoffe mit $-CF_3$ Gruppen zur Detektion über XPS verwendet [234]. Die Reaktion an der Ketogruppe erfolgt dabei ebenfalls über Hydrazinderivate. Andere Autoren nutzten neben der Bestimmung von Fluor auch Stickstoff in der XPS [235, 236]. Dieses ist ebenso in der Elementaranalyse messbar, was eine schnellere und kostengünstigere Analyse ermöglicht. Zur Quantifizierung der Ketogruppen wurde Phenylhydrazin als Derivatisierungsreagenz ausgewählt. Die Substitution an einem der beiden Stickstoffatome ist notwendig, um die

komplette Reduktion der Carbonylgruppe analog der Wolff-Kishner-Reduktion zu vermeiden. Der Phenylrest wurde gegenüber kurzkettingen Alkylreste ausgewählt, da dieser eine Reaktion an dem heterogenen Kohlenstoffmaterial durch π - π -Stacking womöglich erleichtert. Darüber hinaus besitzt Phenylhydrazin einen deutlich geringeren Dampfdruck und ermöglicht so ein sicheres Arbeiten. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur und mit H_2O sowie Dichlormethan (DCM) als Lösungsmittel durchgeführt (**Abb. 77**).

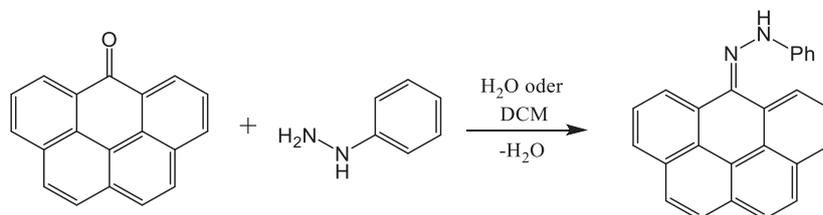


Abb. 77: Reaktionsschema der Derivatisierung der Ketogruppe mit Phenylhydrazin dargestellt an einem Teil der CNT-Wand

Zur Testung der Reaktion wurden im Vorfeld der CNT-Versuche 2-Acetylbenzoesäure als Modellsubstanz umgesetzt (**Abb. 78**). Dabei wurde getestet ob die Reaktion quantitativ und selektiv an der Ketogruppe stattfindet. Die Analyse erfolgte mittels NMR (**Abb. 79**).

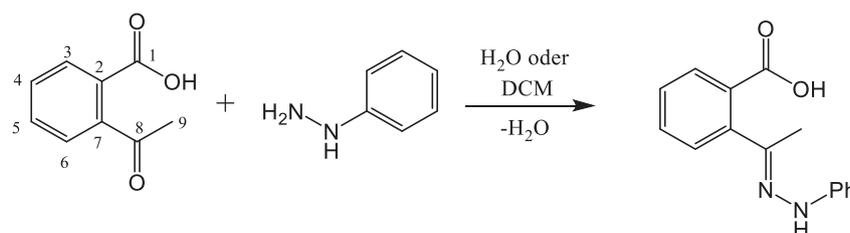


Abb. 78: Reaktionsschema der Derivatisierung der Ketogruppe mit Phenylhydrazin an Acetylbenzoesäure

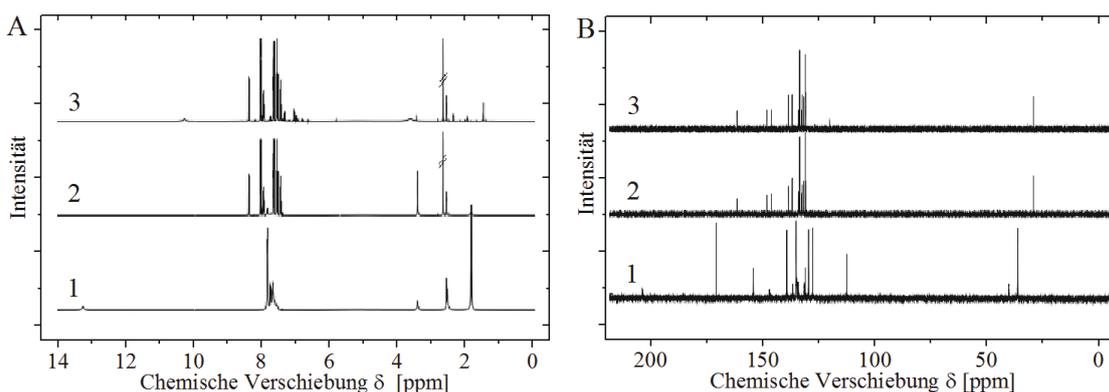


Abb. 79: (A) ^1H -NMR-Spektren der Derivatisierung mit Phenylhydrazin und (B) ^{13}C -NMR-Spektren der Derivatisierung mit Phenylhydrazin (20 mg Substanz; 0,5 ml CDCl_3 ; 1: Eduktspektrum; 2: Produktspektrum der in H_2O durchgeführten Derivatisierung; 3: Produktspektrum der in DCM durchgeführten Derivatisierung)

Im ^1H - sowie ^{13}C -Spektrum findet eine Verschiebung der Signale der Methylgruppe für die Produkte in beiden Lösungsmitteln statt (C9). Das Protonensignal wird von $\delta = 1,8$ ppm auf $\delta = 2,4$ ppm und das Kohlenstoffsignal von $\delta = 30$ ppm auf $\delta = 25$ ppm verschoben. Darüber hinaus treten vor allem im ^1H -Spektrum deutlich mehr aromatische Signale ($\delta = 7 - 9$ ppm)

durch den Phenylrest auf. Das schwache Signal des Carbonylkohlenstoffs der Ketogruppe (C8: $\delta = 205$ ppm) wird ebenfalls verschoben. Das gleiche trifft jedoch auf den Carbonylkohlenstoff der Carboxylgruppe zu (C1: $\delta = 170$ ppm). Um eine Reaktion mit der Säurefunktion auszuschließen, wurden die Untersuchungen mit Benzoesäure wiederholt, bei der keine neuen aromatischen Signale der Phenylgruppe des Phenylhydrazins gefunden werden konnten (*Anh. Abb. 22*, *Anh. Abb. 23*). Dementsprechend scheint bei der 2-Acetylbenzoesäure eine Interaktion bzw. Reaktion der Carboxylgruppe mit dem Hydrazon stattzufinden, die zur Verschiebung des C1-Signals führt. Die Reaktion mit dem Phenylhydrazin findet aber dennoch selektiv an der Ketogruppe statt.

Die Behandlung der CNTs erfolgte bei RT für 7 h mit H₂O als Lösungsmittel. Zur Quantifizierung wurde die Elementaranalyse verwendet (*Abb. 80*). Die erhaltenen Werte liegen dabei zwischen 0,18 und 0,5 m%. Das ist im Vergleich zum Gesamtfunktionsierungsgrad der Proben sehr gering und kann wahrscheinlich auf das heterogene System zurückgeführt werden, obwohl die Reaktion in ähnlicher Variante schon für CNTs beschrieben wurde [236]. Darüber hinaus liegen die Werte für die aufgereinigten CNTs bei ca. 50% des erhaltenen Maximalwerts für CNT-O. Dass die pCNTs einen merklichen Anteil an bSFG enthalten können, wurde auch bei der XPS gefunden. Da der C-Anteil jedoch über 99 m% beträgt, wäre eine so große Menge an bSFG nicht zu erwarten. Ansonsten zeigen die Daten dagegen eine Verteilung an Ketogruppen, die im Vergleich mit anderen Analysemethoden zu erwarten ist.

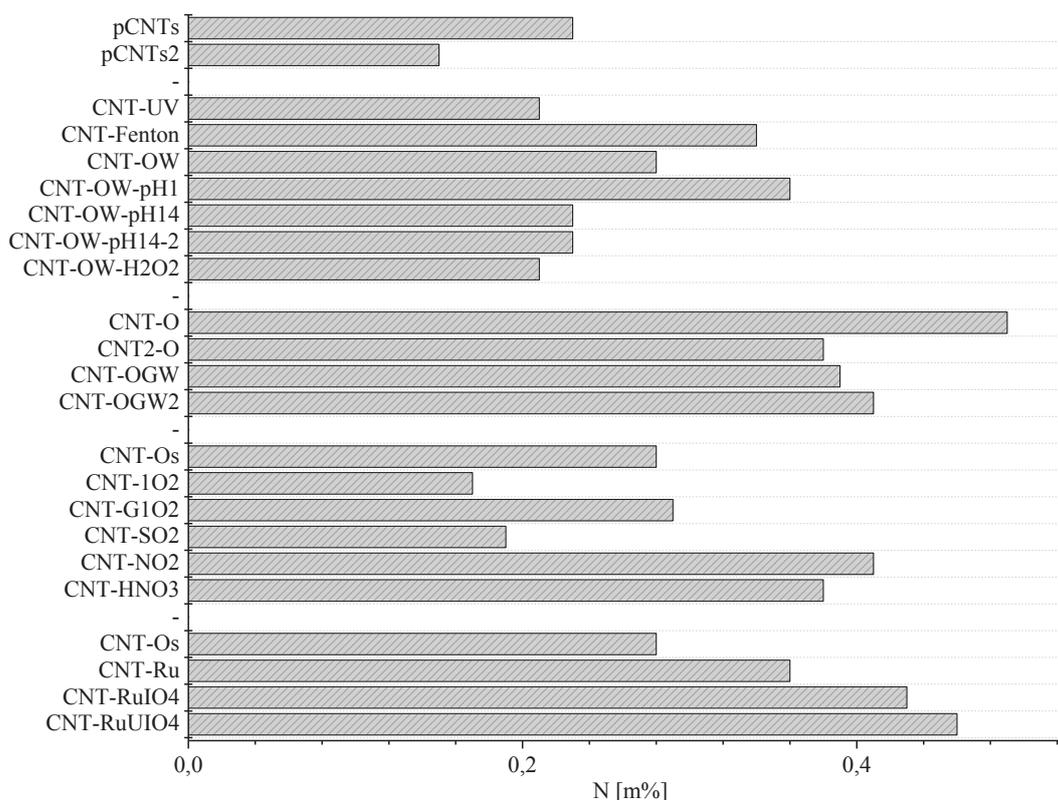


Abb. 80: Durch Elementaranalyse bestimmter Stickstoffanteil für die mit Phenylhydrazin behandelten CNTs (2 mg Probe)

Neben der Bildung von Hydrazonen wurde eine zweite Variante der Derivatisierung durchgeführt. Als Reagenz wurde Ethandithiol zur Bildung von Thioketalen ausgewählt, um mit Schwefel ein anderes Heteroatom für die Quantifizierung einzubringen. Diese Reaktion

ist bekannt als erster Reaktionsschritt der Corey-Seebach-Reaktion (*Abb. 81*). Die Voruntersuchungen mit Ethandithiol an 2-Acetylbenzoesäure führten zu negativen, an 4-Acetylbiphenyl jedoch zu positiven Ergebnissen (*Anh. Abb. 24, Anh. Abb. 25*). Eine Übertragung auf das heterogene Kohlenstoffmaterial zeigte aber keine zu erwartenden Trends, die mit anderen Analyseergebnissen vergleichbar sind (*Anh. Abb. 26*).

Die Limitierung der Analysemethode setzt sich aus der Kombination der heterogenen Reaktion und der Erreichbarkeit der SFG zusammen. Die Anbindung von größeren Resten an die eher kleinen SFG benötigen deutlich mehr Platz [233]. Das führt zur unvollständigen Detektion der Gruppen. Die beiden ausgewählten Reagenzien besitzen dabei den Unterschied, dass bei der Thioketalbildung aus der einen Doppelbindung zwei Einfachbindungen entstehen müssen. Das kann vor allem bei sterisch gehinderten SFGs dazu führen, dass die Reaktion nicht stattfindet (*Abb. 81*). Für das Phenylhydrazin kann sich der Rest besser aus der CNT-Struktur herausheben.

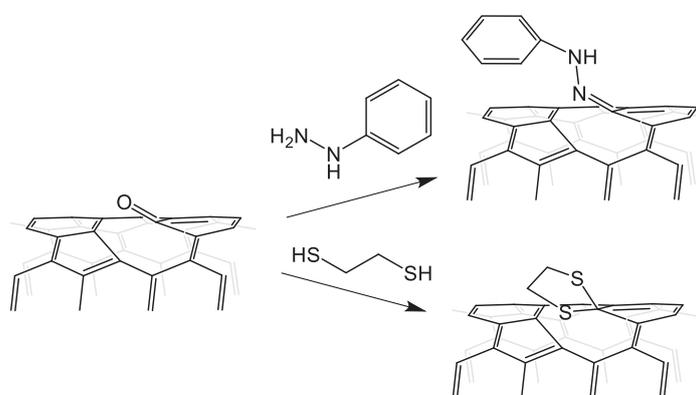


Abb. 81: Reaktionsschema der Derivatisierung mit Phenylhydrazin und Ethandithiol an einem mit Ketogruppe gesättigtem 5 + 1DB-Defekt innerhalb einer CNT-Wand

4.4.7 Vergleich der Effizienz der Oxidationsmethoden

Durch die oxidativen Behandlungen konnten die CNTs bis zu 10% funktionalisiert werden, wobei die makroskopische Struktur nur wenig verändert wurde. Aus den TEM-Aufnahmen kann abgeleitet werden, dass die Oxidation zum großen Teil an der Außenwand der CNTs stattfand, ohne dass diese komplett zerstört wurde und es zu keiner Verkürzung bzw. Ausdünnung kam. Darüber hinaus wurde nur in sehr seltenen Fällen amorpher Kohlenstoff gebildet, der sich in der TGA unter Luftatmosphäre durch einen Abbau bei niedrigen Temperaturen detektieren lässt. Die Physisorptionsuntersuchungen mit N_2 zeigten, dass nur Oxidationen mit O_3 in der Gasphase die spezifische Oberfläche vergrößerten. Die Veränderung trat dabei bei den gleichen Proben auf, die eine Tendenz zu amorphen Kohlenstoff zeigen. Die Zunahme der spezifischen Oberfläche kann auch ausschließlich auf der Formierung dieses Kohlenstoffs basieren.

4.4.7.1 Funktionalisierungsgrad

Die Analyse der Sauerstoffmenge auf den CNTs ist mit vielen Methoden durchführbar. Abweichungen zwischen den Ergebnissen entstehen hauptsächlich durch unterschiedliche Eindringtiefe der Analyseverfahren, Sorptionsphänomene sowie sterische Hinderung durch die Struktur der CNTs. Besonders geeignet für eine schnelle Untersuchung des gesamten Materials ist die Elementaranalyse und die TGA unter He. Die TGA weist dabei häufig einen

bis zu 3% größeren Gewichtsverlust als der bestimmte Sauerstoffanteil in der Elementaranalyse auf. Das ist auf einen Eintrag von O₂ oder H₂O und daraus folgender Oxidation zurückzuführen. Dass sich die Ergebnisse der TGA und der Elementaranalyse ansonsten ähneln, wurde für die Baytubes C150P schon von Avilés et al. gezeigt [237]. Der sich abzeichnende Trend aus der Elementaranalyse und TGA kann über das O1s/C1s-Verhältnis aus der XPS bestätigt werden. Eine Einteilung charakteristischer Proben für die verschiedenen Oxidationsverfahren nach ihrem Funktionalisierungsgrad ist in **Abb. 82** dargestellt.

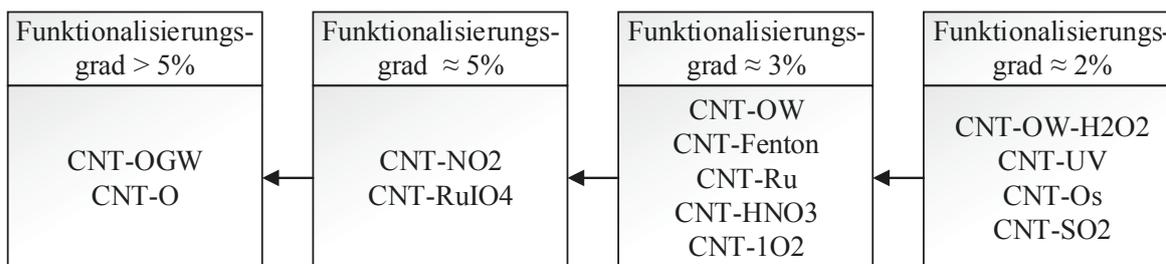


Abb. 82: Einteilung der Oxidationsverfahren nach ihrer Fähigkeit CNTs zu oxidieren anhand der hergestellten Proben

Da Funktionalisierungsgrade von bis zu 10% erhalten wurde, kann geschlussfolgert werden, dass die Oxidation nicht wie häufig behauptet ausschließlich an den Kappen bzw. Enden der CNTs stattgefunden hat. In einem MWCNT mit neun Wänden und einer Länge von 1 µm befinden sich ungefähr 20 Millionen Kohlenstoffatome. Davon würden nur 3000 Atome an den Enden der neun Röhren sitzen, was bei vollständiger Sättigung mit Sauerstoff nur einer Funktionalisierung von 0,0003% entsprechen würde [100].

AOP-Oxidationen

Die Oxidation der CNTs mit •OH war trotz des großen Oxidationspotentials von 2,8 V wenig erfolgreich. Den größten Funktionalisierungsgrad erreichte die Fenton-Reaktion mit 3%. Die UV/H₂O₂-Reaktion hingegen erzeugte gegenüber den pCNTs keine merkliche Veränderung. In der Literatur werden recht häufig gute Ergebnisse mit H₂O₂ ohne Zusatz von UV-Strahlung beschrieben [100]. Auffällig ist dabei, dass eine hohe Funktionalisierung immer dann gefunden wurde, wenn die CNTs nicht aufgereinigt worden sind. Ein erhöhter H₂O₂-Abbau bei unaufgereinigten CNTs konnte für die Baytubes nachgewiesen werden (Kapitel 4.2.2.2). Wahrscheinlich vollziehen die im Material verbliebenen CVD-Katalysatoren Co und Mn eine Fenton analoge Reaktion an den Kohlenstoffmaterialien. Bei Aktivkohle hingegen sorgt H₂O₂ auch ohne weitere Zusätze und ohne Gegenwart von Metallen für gute Funktionalisierungsgrade [238]. Daraus lässt sich ableiten, dass die CNT-Struktur scheinbar zu stabil ist, um bei einem Oxidationspotential von 1,8 V zu reagieren und die Konzentration an reaktiven Defekten auf den Baytubes gering ist.

Nur etwas weniger SFG als die Fenton-Reaktion generiert die Ozonung bei pH7. Bezieht man die Menge des Oxidationsmittels mit ein, dann ist die Ozonung deutlich zu bevorzugen, da sie im Vergleich zur Fenton-Reaktion nur 0,3% des Oxidationsmittels für diese Funktionalisierung benötigt hat. Der Zusatz von Initiatoren (OH⁻, H₂O₂) führt trotz des erhöhten Umsatzes des Ozons zu schlechteren Ergebnissen als die Ozonung bei neutralem pH-Wert. Das deckt sich mit der unterschiedlichen Entfärbungsgeschwindigkeit der

Methylenblaulösung. Der schlechte Funktionalisierungsgrad bei CNT-OW-H₂O₂ hingegen spiegelt den schnellen Abbau des Methylenblaus nicht wieder. Das zeigt, dass eine Oxidation durch •OH gegenüber der Ozonolyse deutlich schlechtere Ergebnisse generiert. Gründe dafür können eine niedrigere Reaktivität der Oxidationsmittel oder ein Mehrverbrauch an •OH für höher oxidierte Gruppen sein.

Ozonolyse

Die mit O₃ in der Gasphase behandelten CNTs weisen den höchsten Funktionalisierungsgrad aller Oxidationsverfahren auf. Über die Zugabe von Wasserdampf zur Gasphase konnte der Funktionalisierungsgrad noch erhöht werden. Ob die Temperaturerhöhung auf 150 °C dabei die CNTs bzw. das O₃ aktiviert hat oder es tatsächlich zu einer Reaktion der Intermediate während der Ozonolyse mit dem H₂O kam, kann aus den Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Eine erhöhte Temperatur bei der Ozonolyse ohne Wasserdampf bewirkt jedoch keine erhöhten Funktionalisierungsgrade (vgl. CNT2-O und CNT2-O-150). Das Ausgangsmaterial scheint auf die Oxidation einen merklichen Einfluss zu haben. Die CNT-O Probe zeigt gegenüber der CNT2-O in der Elementaranalyse und in der TGA in He deutlich bessere Ergebnisse. Das ist vermutlich auf den geringeren θ_p bei den pCNTs2 zurückzuführen. Eine leichte Erhöhung der O₃ Menge um ca. 20% zeigte bei der Ozonolyse ohne Wasserdampf keine große Veränderung (CNT-O2). Bei CNT-OGW2 hingegen trat eine deutliche Bildung einer Kohlenstoffschicht auf. Darüber hinaus findet sich auch ein höherer Funktionalisierungsgrad, der vermutlich auf SFG des amorphen Kohlenstoffs zurückzuführen ist.

Eine stärkere Oxidation durch Zugabe von Wasserdampf wird auch in der Literatur beschrieben [183], wobei dort vermutet wurde, dass sich dadurch •OH bilden. Das kann jedoch aufgrund der schlechten Ergebnisse der AOP-Oxidationen ausgeschlossen werden. Dass O₃ gegenüber den anderen Oxidationsmitteln die höchste Funktionalisierung hervorgebracht hat wurde bisher nicht beschrieben, was vor allem daran liegen könnte, dass die Funktionalisierung meistens in flüssiger Phase (Ozonung) durchgeführt wurde und da Säurebehandlungen deutlich effektiver sind [100].

Weitere gasförmige Oxidationsmittel

Eine Oxidation mit ¹O₂ zeigte deutlich schlechtere Ergebnisse als die Reaktion mit O₃. Beide Herstellungsmöglichkeiten für ¹O₂, ob in der Gas- oder Flüssigphase, generierten eine ähnliche Menge an SFG wie die AOP-Reaktionen. Das ist ein unerwartetes Ergebnis, da die geringe Halbwertszeit dazu geführt haben müsste, dass das ¹O₂ die Probe in der Gasphase nicht erreicht. In den durchgeführten Analysen zeigen beide Proben aber ähnliche Werte. Im Vergleich zu den DFT-Berechnungen sollten die MWCNTs einen zu großen Durchmesser für eine Reaktion mit ¹O₂ bei Raumtemperatur besitzen [124]. Möglicherweise fand nur eine Reaktion an Defektstellen oder ausgedünnten CNTs statt. Das steht jedoch mit der schwachen Oxidation durch andere Oxidationsmittel in der Flüssigphase in Konflikt.

NO₂ stellte sich hingegen als besseres Oxidationsmittel heraus. 5% Sauerstoff wurde für CNT-NO₂ in der Elementaranalyse ermittelt und der thermische Abbau gleicht der CNT-O Probe. Gegenüber den 3,3% Sauerstoff in CNT-HNO₃ zeigt sich hier der deutliche Vorteil der Behandlung in der Gasphase. Ähnliche Vorteile der Gasphasenbehandlung wurden von Xia et al. beschrieben [239]. Möglicherweise können so die Oxidationsmittel leichter in die CNT-Agglomerate diffundieren und die Bulkfunktionalisierung erhöhen [11]. Aber auch die

thermische Stabilität gegenüber O₂ und die unveränderte BET-Oberfläche weisen darauf hin, dass die grundlegende Struktur trotz höherer Funktionalisierung bei der Behandlung in der Gasphase erhalten bleibt.

SO₂ bzw. daraus entstandenes SO₃ in der Sauerstoffatmosphäre erwies sich gegenüber NO₂ als deutlich schlechteres Oxidationsmittel und ist für die Oxidation von CNTs weniger geeignet. Eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch die gasförmigen Oxidationsmittel gegenüber den pCNTs wurde leider nicht gefunden. Die häufig erwähnten Vorteile der Gasphasenreaktionen auf die spezifische Oberfläche beziehen sich entsprechend nur auf Behandlungen mit Sauerstoff [11].

Oxidation mit Metalloxidkatalysatoren

RuO₄ hat sich innerhalb der Oxidation mit Metalloxidkatalysatoren gegenüber OsO₄ als deutlich effizienter herausgestellt. Die Probe CNT-Os zeigt dabei ähnlich schlechte Werte wie CNT-UV. Durch die Verwendung von RuO₄ mit H₂O₂ wurden hingegen 2,5% Sauerstoff in die CNT-Struktur eingebracht. Bei der Nutzung von NaIO₄ anstatt des H₂O₂ konnten doppelt so große Werte erhalten werden, womit die CNT-RuIO₄ Probe im Bereich der Ozonolyseproben liegt. Die starke Oxidationsfähigkeit gegenüber anderen Oxidationsmitteln ist auch auf *Carbon Nanofasern* beschrieben worden [185]. Ähnliche Ergebnisse zu CNT-RuIO₄ wurden erhalten, als die CNT-Ru Probe anschließend ohne Ru mit NaIO₄ nach behandelt wurde. Das kann bedeuten, dass NaIO₄ selbst als Oxidationsmittel an CNTs reagiert oder dass RuO₄ chemisorbiert auf den CNTs zurück bleibt und dann erneut die katalytische Umsetzung verursacht. Das gebundene RuO₄ auf der Probe CNT-Ru würde auch den Abbau bei niedrigeren Temperaturen in der TGA unter Luftatmosphäre erklären. Eine alleinige Umwandlung von Phenol- zu Ketogruppen würde die Sauerstoffmenge jedoch nicht erhöhen. Durch Bindungsspaltung der C-C Bindung könnten aber Folgereaktionen initiiert worden sein.

5.4.7.2 Selektivität

Die Analyse der spezifischen SFG ist auf Kohlenstoffmaterialien deutlich schwieriger als die Bestimmung des Funktionalisierungsgrads. Das liegt vor allem daran, dass sich bei allen Analysemethoden immer mehrere SFG überlagern oder nicht alle Gruppen bestimmt werden können. Durch die Kombination der Methoden ist zwar eine etwas detailliertere Betrachtung möglich, der Vergleich führt aber auch häufig zu Widersprüchen. Dementsprechend ist eine genaue Aussage über die Selektivität erschwert. Gorgulho et al. [206] untersuchten den Zusammenhang zwischen Titration und TPD und zeigten, dass vor allem der Anteil an Phenolen durch die Titration deutlich zu niedrig ausfällt. Hingegen stimmen die Werte für Lactone und Carbonsäuren zu großen Teilen überein. Diese Untersuchung wurde jedoch auf Aktivkohle durchgeführt, auf der die Konzentration der Gruppen höher ist und somit die Fehler geringer ausfallen. Die meisten Selektivitätsuntersuchungen in der Literatur erfolgen durch XPS, wobei selten ein Vergleich mit anderen Analysemethoden erfolgt. Eine grobe Einteilung nach der selektiven Bildung spezifischer SFG ist in **Abb. 83** dargestellt.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Oxidationen fällt auf, dass die Carboxylgruppen nur bei den AOPs primär gebildet werden, die Gesamtkonzentration jedoch gering ist. Da die Verfahren aber gezielt ausgesucht wurden, um die für die ODEB benötigten bSFG zu generieren, wurden Oxidationen mit HNO₃/H₂SO₄ und KMnO₄ nicht durchgeführt. Diese Oxidationsmittel werden in der Literatur vor allem zur Carboxylierung eingesetzt.

Hoher Anteil sSFG	Hoher Anteil bSFG
CNT-UV CNT-Fenton CNT-OW's CNT-Ru	CNT-OGW's CNT-O's CNT-RuIO4

Abb. 83: Zuordnung von CNT-Proben, die einen erhöhten Anteil von spezifischen SFG zeigen

AOP-Oxidationen

An den Proben CNT-UV und CNT-Fenton kann die bevorzugte Generierung von Carbonsäuren durch $\cdot\text{OH}$ nachvollzogen werden. Mit Hilfe der Boehm-Titration wurden mehr als doppelt so viele Carboxyl- als Phenolgruppen bestimmt, was sich mit einem hohen Wert bei 534 eV in der XPS widerspiegelt. In der TPD wurde fast ausschließlich CO_2 detektiert, das jedoch bis zu hohen Temperaturen erhalten wurde und damit auch ein Hinweis auf Phenolgruppen sein kann. Durch die Boehm-Titration konnte festgestellt werden, dass die Menge an Phenolgruppen für alle AOP-Proben gleich groß ist. Durch die hohe Konzentration an Carbonsäuren kann eine Decarboxylierung durch UV-Bestrahlung analog zu den Ergebnissen von Czech et al. [128] ausgeschlossen werden.

Die Ozonungsproben unterscheiden sich stark durch den pH-Wert während der Behandlung. CNT-OW und CNT-OW-pH1 weisen einen deutlich größeren Abbau unter inerter Atmosphäre bei niedrigen Temperaturen auf als die in basischer Lösung hergestellten Proben. Die O1s Analyse des XPS-Spektrums würde aber auf geringere Mengen von Carboxylgruppen als bei der CNT-OW-pH14-2 Probe hinweisen, obwohl diese bis 600 °C fast keinen Abbau zeigt. Das kann aber an dem sehr geringen Funktionalisierungsgrad liegen, wodurch der prozentuale Anteil aufgrund der allgemein niedrigen Anzahl an SFG in der XPS steigt. In der TPD hingegen erkennt man für die CNT-OW Probe den erhöhten Anteil der sSFG und die sehr geringe Detektion von CO. Bei der Ozonung ist also auch eine Tendenz zu höher oxidierten Gruppen zu erkennen. Entsprechende Ergebnisse wurden auch in der Literatur beschrieben [100, 240].

Ozonolyse

Der Einsatz von O_3 in der Gasphase generiert die größte Menge an bSFG und Phenolen. Das lässt sich vor allem in der TPD erkennen. Die freigesetzte Menge an CO übersteigt sogar die des CO_2 . Durch die Zugabe von Wasserdampf bei der Oxidation wird die Menge des CO bei hohen Temperaturen in der TPD sogar noch erhöht, was auf einen höheren Anteil an Ketogruppen schließen lässt. Das zeigt sich auch bei der XPS-Analyse, bei der CNT-OGW den größten Anteil an Carbonylgruppen mit 78% aufweist. Alvarez et al. [241] hingegen berichten, dass bei Raumtemperatur mit O_3 vor allem Carbonsäuren auf Kohlenstoffmaterialien gebildet werden. Hohe Werte für die sSFG wurden auch mit der Boehm-Titration gefunden. Diese spiegeln sich im Vergleich zu den anderen Proben auch in der TPD wieder. Da die Menge an CO-abgebenden Gruppen jedoch höher ist, aber im Verhältnis zu Carbonsäuren nur wenige Phenole bei der Titration gefunden wurden, sollten primär Ketone durch O_3 generiert werden. Durch die Derivatisierung der Ketone zu Hydrazonen zeigte die CNT-O Probe ebenfalls die besten Ergebnisse.

Die Zugabe von Wasserdampf zur Ozonolyse führt in der TPD zu einer Verringerung der CO₂-Abgabe bei hohen Temperaturen und dadurch zu geringeren Anteilen an Lactonen. Möglicherweise tritt während der Reaktion eine Lactonspaltung auf, wodurch eine Carboxyl- und eine Phenolgruppe generiert werden. Im Vergleich zu anderen Oxidationsmethoden können vor allem durch O₃ merkliche Mengen an Lactonen gebildet werden [223].

Weitere gasförmige Oxidationsmittel

Die Ergebnisse der Reaktionen mit ¹O₂ lassen sich bezüglich der Selektivität nur schwer auswerten. Die Elementaranalyse lässt eine Funktionalisierung von 3% erwarten, wohingegen die allgemeine Menge an SFG ermittelt durch XPS und Boehm-Titration sehr gering ist. Der thermische Abbau unter inerten Bedingungen setzt für beide Proben erst merklich über 600 °C ein, was auf bSFG oder einen Abbau durch Oxidation hinweist. Zumindest die CNT-G1O2 zeigt bei der Bildung von Hydrazon vergleichbare Werte zu CNT-Os oder CNT-OW.

Bei der Verwendung von SO₂ in der Gasphase sind die Ergebnisse im thermischen Abbau und in der Hydrazonbildung adäquat zu CNT-1O2, wobei in der Boehm Titration deutlich mehr SFG detektiert wurden. Das kann durch physisorbiertes SO₂ entstanden sein, dass durch Kontakt mit H₂O zu H₂SO₃ reagiert und somit die Base neutralisiert.

Die CNT-NO₂ Probe ist deutlich stärker funktionalisiert, was sich in allen Analysemethoden wiederfinden lässt. Die Verteilung der SFGs gleicht in der Boehm Titration und dem thermischen Abbau den Ergebnissen der CNT-O Probe und auch bei der Hydrazonbildung wurden größere Mengen Stickstoff detektiert. Dass die Probe gerade bei niedrigen Temperaturen so wenig Masse verliert, würde auch auf proportional weniger sSFG hinweisen, obwohl bei der säureähnlichen Behandlung vor allem Carbonsäuren zu erwarten wären [100]. Die CNT-HNO₃ Probe verhält sich dabei ähnlich.

Oxidation mit Metalloxidkatalysatoren

Durch die Verwendung von RuO₄ und OsO₄ in Kombination mit H₂O₂ konnten in der Boehm-Titration mehr Phenole als Carbonsäuren bestimmt werden. Dabei ist der Anteil der Carbonsäuren aber nur minimal geringer als der Phenolanteil, sodass nicht von einer grundlegend selektiven Oxidation gesprochen werden kann. In der TPD wurden für CNT-Ru ebenfalls gleiche Mengen an CO und CO₂ gefunden. In der XPS weist die Probe aber auch auf eine größere Menge an Ketonen hin, die nicht allein von Carbonsäuren stammen kann, da der O1s Peak eine Verschiebung zu geringen Bindungsenergien bei 531 eV aufweist. Die Probe CNT-RuIO₄ zeigt eine ähnliche Verschiebung. Die Menge an CO in der TPD ist bei CNT-RuIO₄ gegenüber CNT-Ru jedoch deutlich größer. Es kann entsprechend zu einer Weiterreaktion der Phenole zu Ketonen gekommen sein. Das würde mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus übereinstimmen.

Mit der Boehm-Titration wurden hingegen deutlich mehr Carbonsäuren gefunden. Eine Bildung der Carboxylgruppen wurde auch in der Literatur beschrieben [185], obwohl die Folgereaktion von Ketogruppen durch RuO₄ nicht katalysiert sein sollte. Scheinbar sorgt das NaIO₄ für die Bildung der Carboxylgruppen. RuO₄ weist gegenüber OsO₄ aber allgemein eine höhere Tendenz zur Bindungsspaltung auf, was womöglich zu einer Stabilisierung von Carbonsäuren führen kann.

4.4.8 Mechanismus der AOP an CNTs

Aus den Analyseergebnissen der CNT-Proben und den Untersuchungen der Reaktionen mit Modellsubstanzen lassen sich für den Mechanismus der Oxidation mit $\cdot\text{OH}$ neue Erkenntnisse ableiten.

Die in der Literatur beschriebenen Mechanismen beziehen dabei die Struktur der CNTs nicht mit ein (Kapitel 2.3.3.4 - *Abb. 20*), sodass nur vicinale Additionen von Radikalen beschrieben werden. Da Radikale innerhalb des hexagonalen Gitters aber frei beweglich sind, ist es ebenso möglich, dass auf den CNTs gebildete Radikale zu anderen Positionen wandern und dort bei hoher Konzentration mit weiteren $\cdot\text{OH}$ oder mit H_2O abreagieren. Bei der Reaktion mit H_2O würden $\cdot\text{H}$ entstehen, die wiederum mit C-Atomen reagieren und eine Hydrierung hervorrufen können. Ebenso wäre ein Kombinieren von Radikalen möglich.

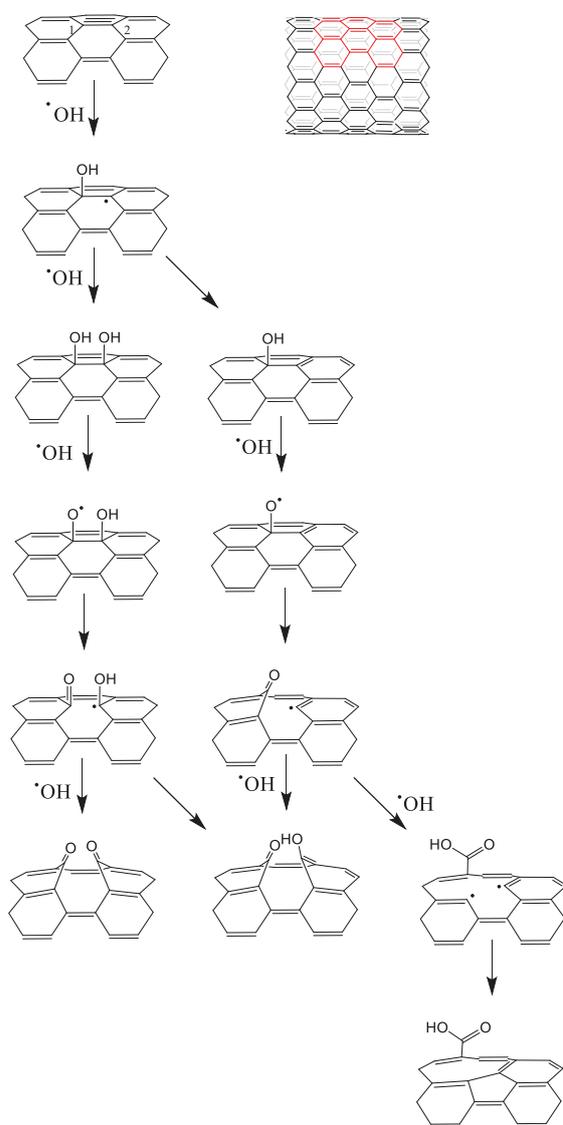


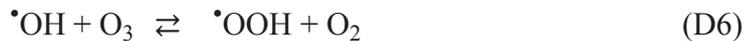
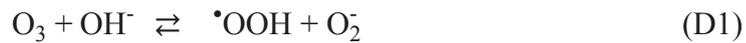
Abb. 84: Reaktionsschema der Oxidation einer CNT-Wand mit $\cdot\text{OH}$ an der Bindung $\text{C}_1\text{-C}_2$ (außenstehende C-Atome sind mit der Reststruktur verbunden)

In *Abb. 84* ist der denkbare Mechanismus für die Oxidation mit allen Teilschritten unter Einbeziehung der Radikalbewegung dargestellt. Dabei addieren die $\cdot\text{OH}$ an die C-Atome oder abstrahieren Wasserstoffatome von bestehenden SFG und sorgen so für Generierung von Radikalen auf der CNT-Struktur.

Die Bildung von Carbonsäuren wurde bisher noch nicht beschrieben, eine Kombination aus dem Kohlenstoffachtring und einer Carboxylgruppe ist jedoch per DFT-Berechnung für die Oxidation mit HNO_3 als stabil beschrieben wurden [83].

Der gesamte Mechanismus erfolgt schrittweise und die Generierung der Carbonsäuren muss über die zwischenzeitliche Bildung von C-OH und C=O erfolgen. Da für alle AOP-Proben der Phenolanteil gleich groß war, lässt sich schlussfolgern, dass die Bildung neuer Defekte bzw. SFG gegenüber der Weiteroxidation bestehender Defekte erschwert ist und so nur eine geringe Konzentration von Phenolgruppen existiert. Inwieweit durch $\cdot\text{OH}$ eine Mineralisierung der Carbonsäuren stattfindet und anschließend die Reaktion an der 8+5-Defektstelle erneut beginnt, kann nicht abgeschätzt werden. Dabei würden große Mengen $\cdot\text{OH}$ verbraucht werden, ohne dass die Anzahl an SFG steigt.

Der schlechte Funktionalisierungsgrad trotz deutlich höherem Umsatz des Oxidationsmittels bei den CNT-OW-pH14 und CNT-OW-H₂O₂ Proben gegenüber der Behandlung im sauren und neutralen pH-Bereich kann zwei Gründe haben. Einerseits ist das Oxidationspotential von O₃ in wässriger Lösung bei pH1 mit 2,07 V am stärksten. Dieses sinkt auf 1,66 V bei pH7 und 1,25 V bei pH14 [242]. Das würde dann jedoch bedeuten, dass O₃ in der wässrigen Phase über den Mechanismus der Ozonolyse reagiert, was bei nicht vorhandenen ⁻OH bei pH1 der Fall sein könnte. Darüber hinaus kann es zu einem katalytischen Abbau des O₃ durch [•]OH kommen. Wenn die Konzentration an gelöstem O₃ hoch ist, wird über **Gl. D6** die Bildung von [•]OOH gefördert, das über **Gl. D2** und **D3** ein O₃ zu O₂ abbaut. Danach wird erneut ein [•]OH gebildet (**Gl. D5**), das den Kreislauf von neuem starten kann.



Da sich O₃ und [•]OH in der wässrigen Phase befinden, die CNTs aber heterogen als Agglomerate vorliegen, ist die Substratkonkurrenz von O₃ wahrscheinlich so hoch, dass die mit CNTs schlecht reagierenden [•]OH immer wieder abgebaut werden, bevor es zu einer Bildung von SFG kommt. Bei niedrigen pH-Werten ist die Umsetzung zu [•]OH gehindert, sodass O₃ primär als Molekül reagiert und gelöst nicht abgebaut wird. Das bestätigt sich auch dadurch, dass bei niedrigen pH-Werten mehr O₃ bei Gegenwart von CNTs abgebaut wird. Die generierte Menge an SFG bei der Behandlung in H₂O ist dann zum großen Teil auf den geringeren Verbrauch von O₃ zurückzuführen, da bei der Ozonung nur 15% des Oxidationsmittels aus dem Eduktstrom abgebaut wurde. Bei der Gasphasenreaktion wurde das O₃ hingegen quantitativ umgesetzt. Bei neutralen und hohen pH-Werten können entstehende [•]OH eine Weiteroxidation der durch Ozonolyse entstandenen Gruppen zu Carboxylgruppen vollziehen, die bei CNT-OW hauptsächlich gefunden wurden.

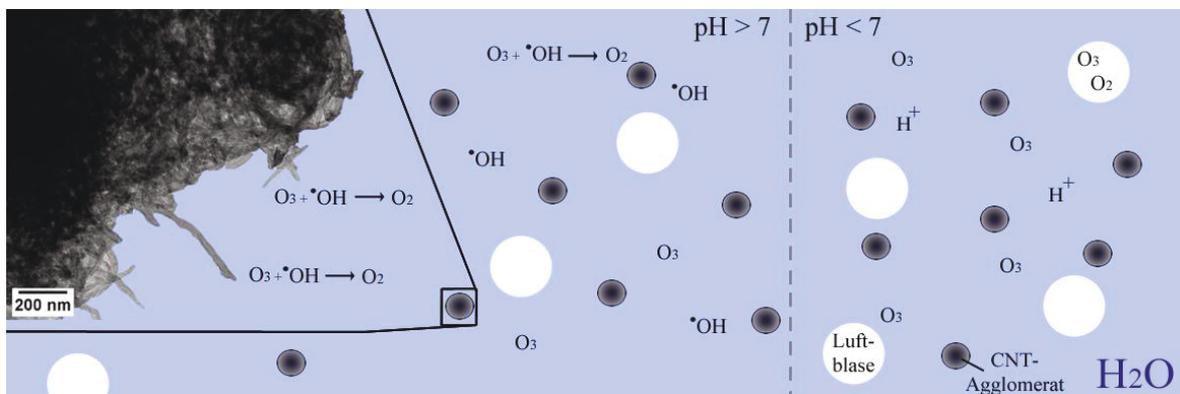


Abb. 85: Reaktionen von O₃ und [•]OH in wässriger Lösung abhängig vom pH-Werten in der Umgebung von CNT-Agglomeraten

4.4.9 Mechanismus von Ozon an CNTs

Die Analysen der SFG auf den CNTs der Ozonolyseproben bestätigen überwiegend den von Lu und Yim postulierten Mechanismus (Kapitel 2.2.4.2) [117, 118].

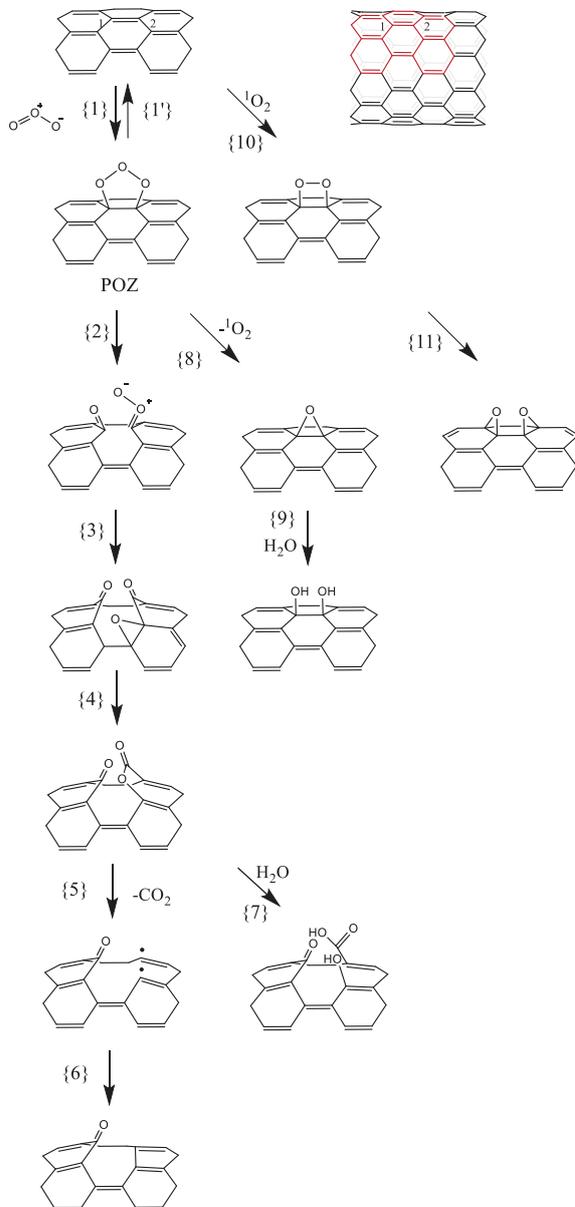


Abb. 86: Erweiterter Reaktionsmechanismus der Ozonolyse an der Bindung C₁-C₂ innerhalb einer CNT-Wand (außenstehende C-Atome sind mit der Reststruktur verbunden)

Dieser kann jedoch um die Reaktion mit ¹O₂ erweitert werden, da die Funktionalisierung mit ¹O₂ bei der Probe CNT-102 und CNT-G102 nachgewiesen wurde (Abb. 86). Das ¹O₂ wird dabei während der Bildung der Epoxidstruktur {8} freigesetzt. Hauptsächlich sollte die Reaktion aber über die Gleichungen {1} - {9} ablaufen. Unerwartet zeigt sich trotz der höheren Aktivierungsbarriere bei der Analyse der Proben eine deutlich bevorzugte Ausbildung von Lactonen und Ketonen. Die primäre Generierung dieser Gruppen wird auch in [109] beschrieben. Inwieweit der zugegebene Wasserdampf den Mechanismus der Ozonolyse verändert, ist aus den erhaltenen Daten nicht ableitbar. Die Reaktion {9} sollte aber durch Wasserdampf unterstützt werden. Da bei allen Analysemethoden auch deutliche Mengen an Carboxylgruppen gefunden wurden, ist eine Spaltung der Lactongruppe und damit eine Bildung von Carbonsäuren zu erwarten {7}. Ob die Spaltung zu einem stabilen Produkt führt, müsste mit DFT-Rechnungen bewiesen werden. Drei SFG innerhalb eines ehemaligen Sechsrings sollte jedoch aufgrund der sterischen Hinderung und der Ausrichtung der Orbitale nicht möglich sein.

4.5 ODEB an den aktivierten und oxidierten CNTs

Für die katalytische Testung der CNT-Proben in der ODEB wurde eine Laboranlage mit einem extern geheizten Quarzreaktor und einem GC für die Analytik konzipiert (Kapitel 3.2 - *Abb. 31*). Eine kurze isotherme GC-Methode (4 min) wurde für die Aufnahme der Chromatogramme gewählt, um die Einstellung des Gleichgewichtes während der Zeit der Reaktion (TOS) nachvollziehen zu können. Ein typischer Katalyseverlauf der ODEB sowie ein Beispielchromatogramm sind in *Abb. 87* gezeigt.

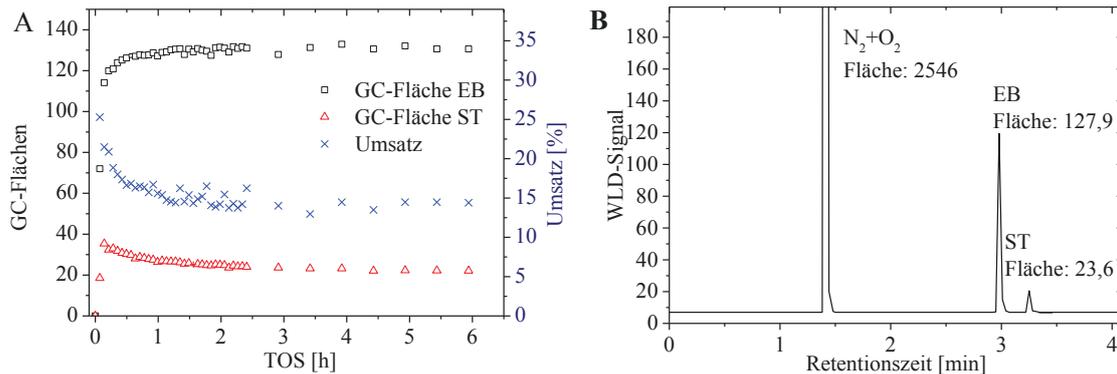


Abb. 87: (A) GC-Flächen für Ethylbenzol und Styrol sowie der ermittelte Umsatz bei der ODEB für die pCNTs2 bei 450 °C ($\dot{V}=3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB}=0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1; 1 g pCNTs2) (B) Beispielchromatogramm nach 3h TOS in der ODEB

Die Einstellung des Gleichgewichtes für die Reaktion benötigt über 1,5 h. Innerhalb dieser Zeit nimmt der Umsatz ab. In der Literatur wurde ein adäquates Verhalten für Kohlenstoffmaterialien beschrieben [170, 171]. Das bedeutet, dass eine Desaktivierung des Katalysators zu Beginn der Reaktion stattfindet. Diese Desaktivierung wird sogar für die pCNTs trotz der schlechten Funktionalisierung erhalten. Vermutlich findet zu Beginn eine schnelle Generierung der aktiven Zentren durch das Reaktionsgas an Defektstrukturen und Kanten statt (*Abb. 88*). Der anschließend sinkende Umsatz kann durch Abbau von thermisch labilen aber hoch funktionalisierten Strukturen, wie beispielsweise CNT-Fragmenten, erklärt werden.

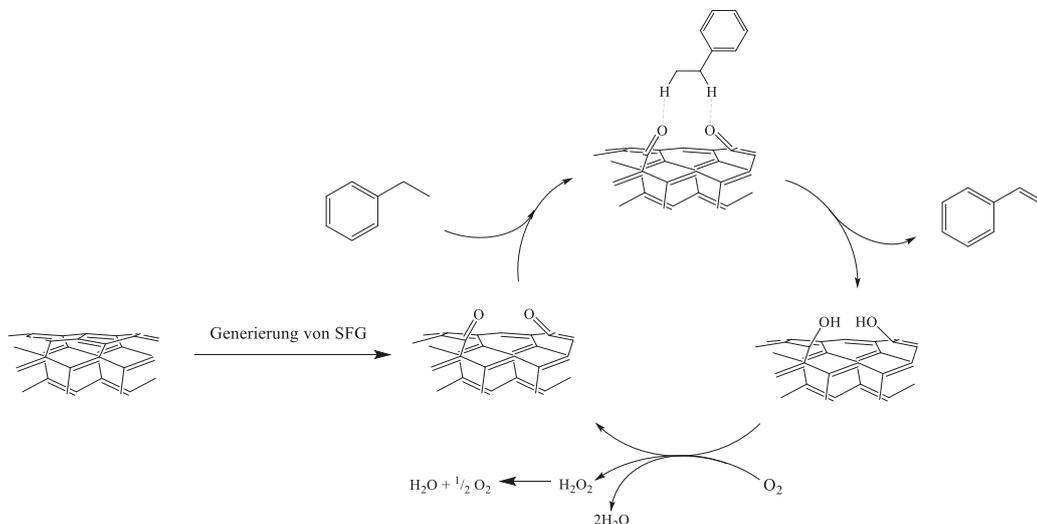


Abb. 88: Katalysekreislauf der ODEB an einer CNT-Außenwand nach der Generierung der aktiven Zentren durch Oxidation

Bei der Oxidation werden aber auch SFG gebildet, die nicht die aktiven Zentren für die ODEB darstellen. Thermisch labile Gruppen wie COOH werden bei der Reaktionstemperatur decarboxyliert, wodurch Defektstellen auf der CNT-Struktur zurück bleiben (*Abb. 89-C*). Diese sind gegenüber Oxidationen deutlich reaktiver als die reine Wandstruktur, die für die Katalyse die aktive Phase darstellt (*Abb. 89-D*). Innenliegende Wände sind bei verschlossenen CNTs während der Katalyse vom Oxidationsmittel und Substrat nicht erreichbar, sorgen jedoch für die Stabilität der CNTs und können als Matrix angesehen werden (*Abb. 89-E*). Die tatsächlich aktiven Zentren, an denen die Reaktion stattfindet, sind Ketogruppen enthaltene bSFG. Diese werden innerhalb des Katalysekreislaufs zu Phenolgruppen umgesetzt. Da die Oxidation von Phenolen unter Reaktionsbedingung energetisch bevorzugt gegenüber der Dehydrierung stattfindet, können die Phenole als reduzierte aktive Zentren angesehen werden (*Abb. 89-B*) [153].

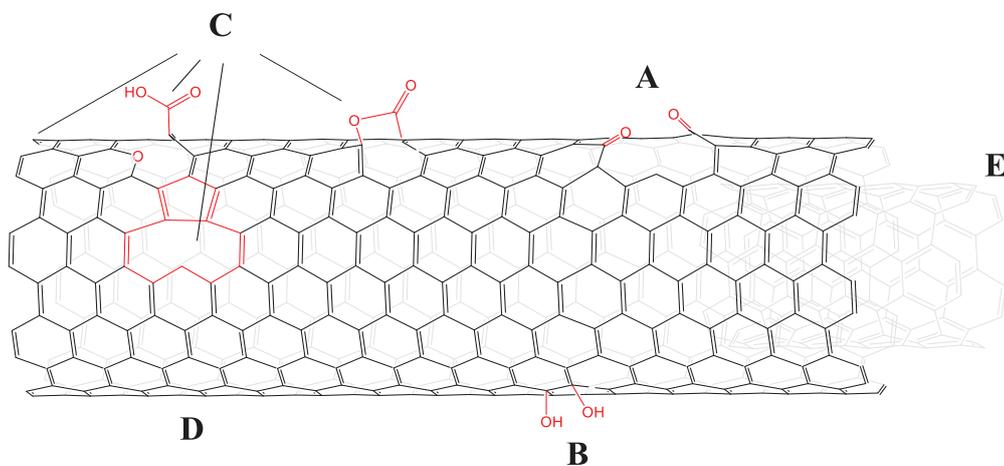


Abb. 89: Zuordnung der für die ODEB relevanten Strukturen auf den MWCNTs: (A) bSFG fungieren als aktive Zentren (B) Phenole sind reduzierte aktivierte Zentren (C) Defekte und sSFG können als Precursoren für bSFG in der Luftatmosphäre dienen (D) Außenwände der MWCNTs stellen die aktive Phase dar (E) Innenwände sorgen als Matrix für die Stabilität des Katalysators

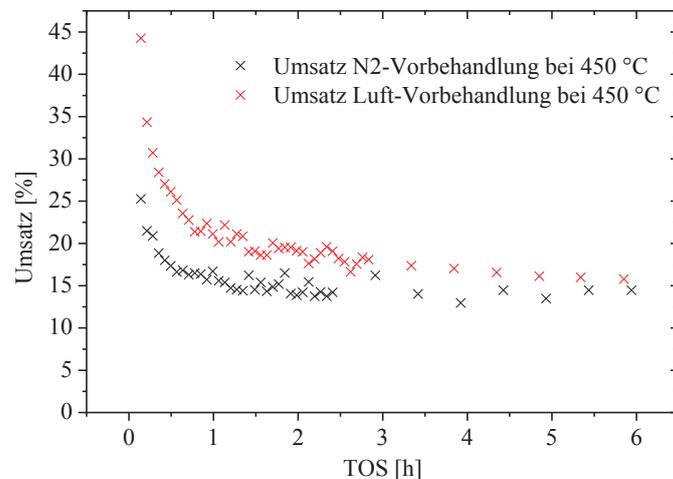


Abb. 90: Vergleich der Umsätze in der ODEB für die pCNTs2 beim Aufheizen und Halten der Temperatur für 1 h unter N₂ bei 450 °C vor Zugabe des Ethylbenzols (schwarz) und bei einer thermischen Vorbehandlung mit Luft für 1 h bei 450 °C vor Zugabe des Ethylbenzols (rot) ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1; T = 450 °C; 0,5 g pCNTs2)

Der Einfluss der Oxidation auf die Reaktivität der CNTs kann durch eine Behandlung mit Luft bei Reaktionstemperatur vor Zugabe des Ethylbenzols nachvollzogen werden (**Abb. 90**). Man erkennt, dass der Umsatz zu Beginn der Reaktion ungefähr 10% höher ist. Innerhalb der weiteren Reaktionszeit nähert sich der Umsatz den unter N₂ hochgeheizten CNTs an. Ein solches Verhalten wurde auch in [160] beschrieben. Das deutet darauf hin, dass die durch die Oxidation gebildeten aktiven Zentren abgebaut werden oder eine Desaktivierung über Ablagerung auf den Zentren stattfindet.

Die berechnete Selektivität der ODEB liegt dabei über 85%, wobei in der Literatur Selektivitäten von über 90% beschrieben werden [84, 243, 244]. Die niedrigeren Werte bei den hier beschriebenen Proben sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Trägt man Umsatz, Ausbeute und Selektivität in einer Graphik auf, erkennt man die starke Streuung der Selektivität, obwohl Ausbeute und Umsatz relativ nahe beieinander liegen (**Abb. 91**). Deshalb werden im Folgenden primär die gemessenen Ethylbenzol- und Styrolflächen angegeben und auf die Angabe der fehlerbehafteten Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeutewerte im Detail verzichtet.

Grund für die Fehler ist der teilweise schwankende Ethylbenzolwert, der mit dem GC bestimmt wird. Styrol zeigt hingegen stabilere Werte (z.B. in **Abb. 87-A**), wodurch die Ausbeute eine geringer Streuung als der Umsatz aufweist. Das kann durch eine verstärkte Adsorption des Styrols aufgrund des geringeren Dampfdrucks erklärt werden ($p_{ST(20\text{ }^\circ\text{C})} = 7,14\text{ hPa}$; $p_{EB(20\text{ }^\circ\text{C})} = 10\text{ hPa}$). Eine komplette Entfernung des ST durch Spülen mit reinem N₂ benötigt trotz des geringen Anlagenvolumens von 200 ml ca. 15 min bei einem Volumenstrom von $3,2\text{ l h}^{-1}$.

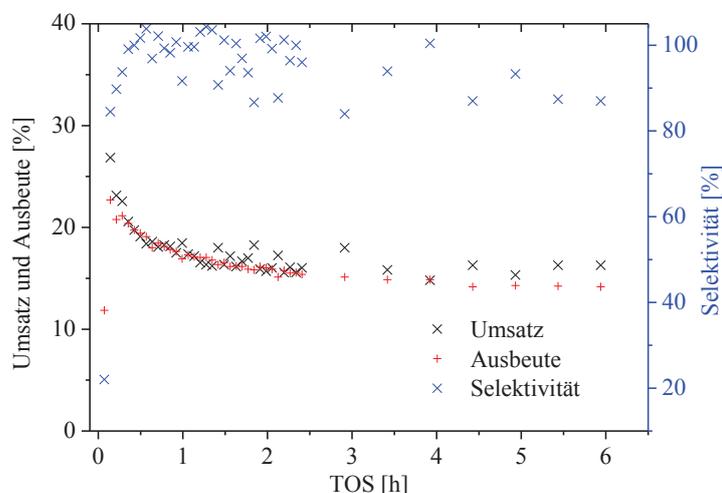


Abb. 91: Umsatz, Ausbeute und Selektivität in der ODEB für die pCNTs2 bei einer thermischen Vorbehandlung mit Luft für 1h bei 450 °C vor Zugabe des Ethylbenzols ($\dot{V} = 3,2\text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08\text{ l h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1; T = 450 °C; 0,5 g pCNTs2)

Die hohe Selektivität kann ebenfalls dadurch bestätigt werden, dass in den Chromatogrammen keine oder nur selten charakteristischen Nebenprodukte wie Toluol oder Benzol detektiert werden konnten. Der Anteil lag stets unter 2%. CO₂ konnte bei der verwendeten GC-Methode jedoch nicht von dem Signal des N₂ und O₂ separiert werden.

4.5.1 Chemische und verfahrenstechnische Einflüsse auf die ODEB-Ergebnisse

Um die mit verschiedenen Katalysatoren erzielten Ergebnisse einordnen zu können, müssen die einzelnen Reaktionsparameter untersucht werden. Dabei spielen vor allem chemische und physikalische Aspekte eine wichtige Rolle.

Veränderung der Reaktionstemperatur

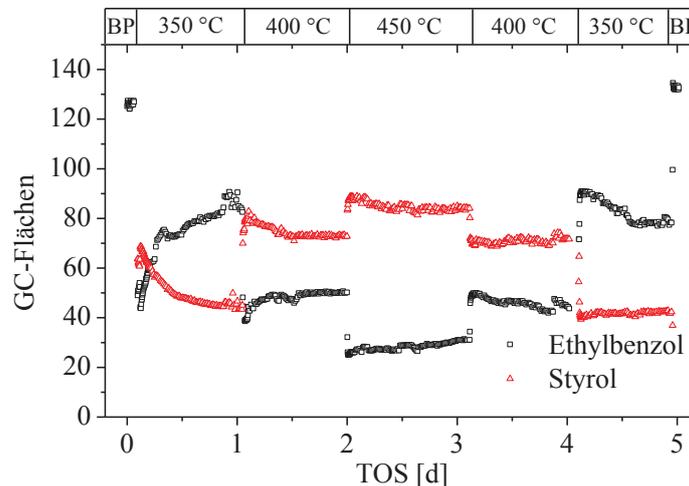


Abb. 92: Detektierte EB- und ST-Fläche bei der Variation der Reaktionstemperatur in der ODEB ($\dot{V} = 1,61 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,041 \text{ l h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1; T = 450 °C; 1 g CNT2-HNO₃)

Die Temperatur beeinflusst primär die Kinetik der Reaktion, wobei für ein Einsetzen der Reaktion die Aktivierungsenergie überwunden werden muss. Praktisch erhält man ab ca. 330 °C detektierbare Mengen des Styrols. Bei 350 °C werden für die CNTs Umsätze zwischen 5 - 20% erhalten (Abb. 92), wobei die Selektivität über 95% beträgt. Bis 500 °C steigen üblicherweise die Umsätze, wobei bei einigen Proben über 450 °C schon eine Verringerung des Umsatzes einsetzt. Das liegt vor allem an der Desaktivierung durch Totaloxidation des Katalysators, wobei die für die Reaktion benötigten SFG abgebaut werden. Da bei der Totaloxidation des Katalysators und der Edukte sowie Produkte CO₂ entsteht, könnte über eine Quantifizierung des CO₂ auch keine Aussage für die einzelnen Prozesse abgeleitet werden. Ein Aufstellen einer C-Bilanz würde dementsprechend für Aussagen hinsichtlich der Selektivität nicht zielführend sein.

Veränderung des Volumenstroms

Die Variation des Volumenstroms nimmt einen direkten Einfluss auf die Raumgeschwindigkeit (RG) und damit auf die Verweilzeit des Reaktionsgases am Katalysator. Bei gleichem Volumen und gleicher Masse des Katalysators wird bei Verdoppelung des Volumenstroms die RG verdoppelt. So kann es bei zu langsamen Diffusionsvorgängen und Reaktionsgeschwindigkeiten dazu kommen, dass nicht umgesetztes Edukt von der Oberfläche entfernt wird. Für die in Abb. 93 gezeigten Katalysen betragen die RG 1600 l h⁻¹ kg⁻¹ (A) und 3200 l h⁻¹ kg⁻¹ (B). Die Schüttdichte der CNTs lag bei allen oxidierten und aktivierten Proben bei ca. 4,5 ml g⁻¹.

Bei den CNTs wird durch die Halbierung des Volumenstroms eine Halbierung der Ethylbenzoldmenge in den ersten Messintervallen für 350 und 400 °C erhalten (Abb. 93). Ob die Reaktion dabei durch die Reaktionsgeschwindigkeit oder durch Diffusionsvorgänge

limitiert wird, kann für die CNTs nicht nachgewiesen werden. Die Instabilität des Katalysators führt bei der Auswertung des Arrheniusplots zu fallenden Werten bei sinkenden $1/T$ Werten, wodurch die Bereiche für Transportlimitierung und Limitierung durch die Reaktion nicht bestimmt werden können (*Anh. Abb. 29*).

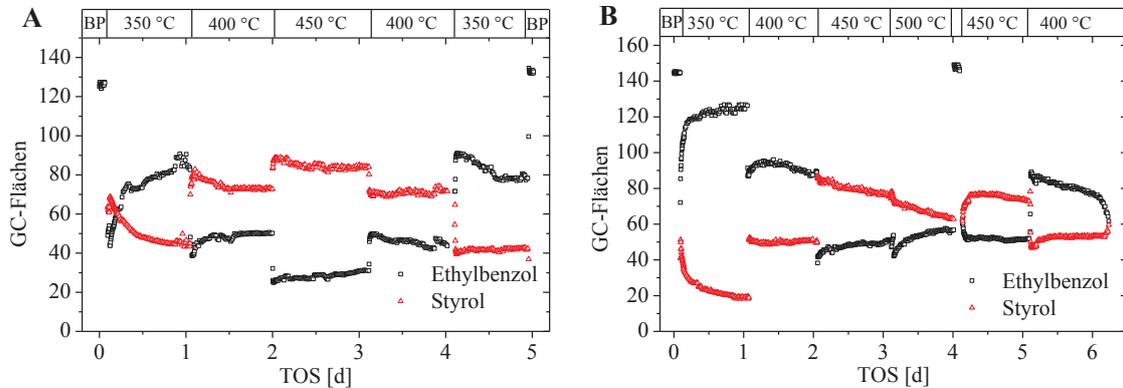


Abb. 93: Detektierte EB- und ST-Fläche bei der Variation des Volumenstroms in der ODEB: (A) $\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,04 \text{ l h}^{-1}$; (B) $\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$ (EB:O₂ = 1:1; 1 g CNT-O₂)

Darüber hinaus erkennt man, dass es bei der Verdopplung des Volumenstroms auch zu einer stärkeren Desaktivierung des Katalysators kommt. Eine größere Tendenz zur Totaloxidation kann durch den geringeren Umsatz und daraus erhöhter Konzentration von O₂ entstehen. Es zeigt sich aber auch, dass bei *Abb. 93-B* die gebildete Styrolmenge beim zweiten 450 °C Messintervall gegenüber dem ersten zwar abnimmt, beim zweiten 400 °C Messintervall aber zunimmt. Zusätzlich wird hier bei 500 °C keine Erhöhung der Styrolmenge gegenüber 450 °C erhalten. Das zeigt, dass bei hohen Temperaturen scheinbar eine Desaktivierung stattfindet, bei niedrigeren Temperaturen aber eine erneute Aktivierung durch Bildung von SFG einsetzt. Ein sigmoidaler Verlauf des Umsatzes gegen die Temperatur kann dadurch bei Kohlenstoffmaterialien nicht erhalten werden. Bei der Probe CNT-O₂ wurde dabei kein Masseverlust festgestellt, vielmehr kam es zu einer Massezunahme um 5% bei $\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$ und um 2% bei $\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$. Das weist vor allem auf Ablagerungen auf dem Katalysator hin.

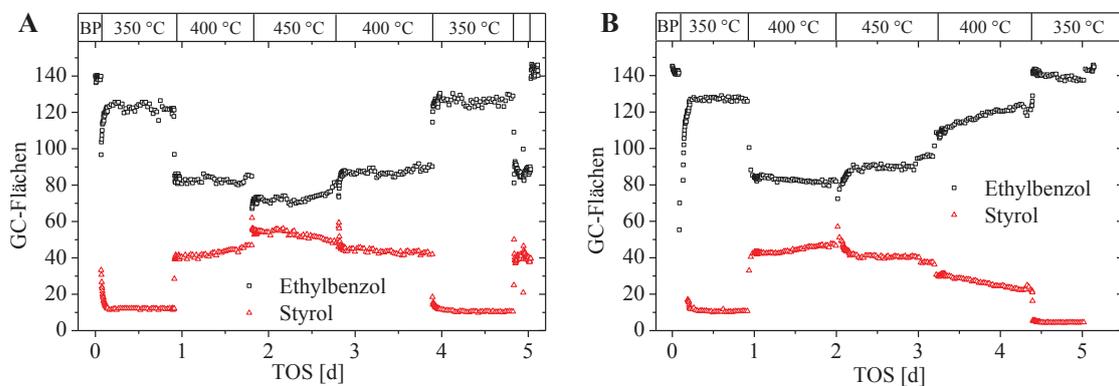


Abb. 94: Detektierte EB- und ST-Fläche bei der Variation des Volumenstroms in der ODEB: (A) $\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,04 \text{ l h}^{-1}$; (B) $\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$ (EB:O₂ = 1:1; 1 g CNT2-HNO₃)

Die Probe CNT2-HNO₃ hingegen zeigte massive Masseverluste bei beiden Volumenströmen, wobei der Verluste bei $\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$ 22 m% und bei $\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$ 54 m%

betrug. Dieser Abbau des Katalysators spiegelt sich auch in den GC-Flächen wieder (**Abb. 94-B**). Die Zersetzung beginnt bei 450 °C. Danach werden auch bei niedrigeren Temperaturen sinkende Styrolmengen erhalten. Die Säurebehandlung in wässriger Phase scheint bei den pCNTs2 entsprechend die Stabilität verringert zu haben, obwohl die Funktionalisierung mit 4% im Vergleich zu CNT-O2 nicht erhöht ist.

Veränderung der Katalysatormasse

Adäquat zur Erhöhung des Volumenstroms wird die RG bei der Verringerung der Katalysatormasse höher. Entsprechend wurde auch hier eine antiproportionale Veränderung des Umsatzes im Bezug zur RG gefunden (**Abb. 95**). Dabei werden 0,04 mmol der eingesetzten 0,32 mmol Ethylbenzol pro Stunde und 500 mg pCNTs2 umgesetzt ($T = 450\text{ °C}$; $\dot{V} = 3,21\text{ h}^{-1}$).

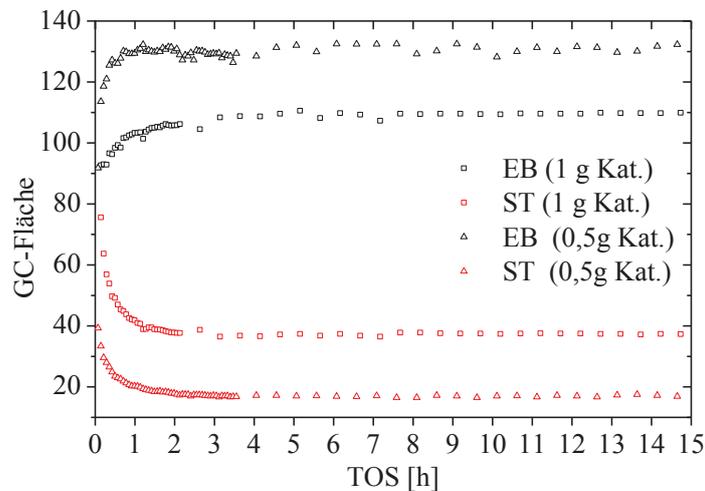


Abb. 95: Detektierte EB- und ST-Fläche bei unterschiedlichen Katalysatormassen in der ODEB ($\dot{V} = 3,21\text{ h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08\text{ h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1; $T = 450\text{ °C}$; BP-Fläche = 161; pCNTs2)

Veränderung des Sauerstoffanteils

Durch die Erhöhung des O₂-Anteils kann die Totaloxidation der Edukte sowie Produkte gefördert werden. Wird hingegen zu wenig O₂ zugegeben, kommt es für die Phenolgruppen zu einer Hinderung der Rückoxidation. Das in dieser Arbeit üblicherweise verwendete Verhältnis von EB:O₂ 1:1 beinhaltet dabei einen Überschuss von 100% der O-Atome.

Durch Erhöhung der O₂-Menge auf 1:2 und 1:4 konnte der Umsatz in der ODEB um 6 bzw. 14% gesteigert werden (**Abb. 96**). Die detektierte Menge an Styrol stieg dabei jedoch in deutlich geringerem Ausmaß. Das ist ein Hinweis auf eine verstärkte Bildung neuer Kohlenstoffschichten oder einer Totaloxidation. Darüber hinaus lässt sich ableiten, dass ein 1:1 Verhältnis hoch genug ist, um Styrol zu bilden. Die Limitierung des Umsatzes muss folglich auf andere Phänomene zurückgeführt werden. Das zeigt sich auch bei dem geringen Verhältnis von 1:0,25, bei dem 50% weniger O-Atome als Ethylbenzolkoleküle vorhanden sind. Trotzdem wird noch eine Ausbeute von ca. 20% erhalten, die nur langsam durch mehr O₂ ansteigt. Inwieweit überschüssiges O₂ zur Totaloxidation des Ethylbenzols und Styrols verbraucht wird oder unverbraucht durch Konvektion abtransportiert wird, kann aus den Daten nicht abgeleitet werden. Es wurde jedoch nur eine geringe Masseveränderung des Katalysators festgestellt (2%).

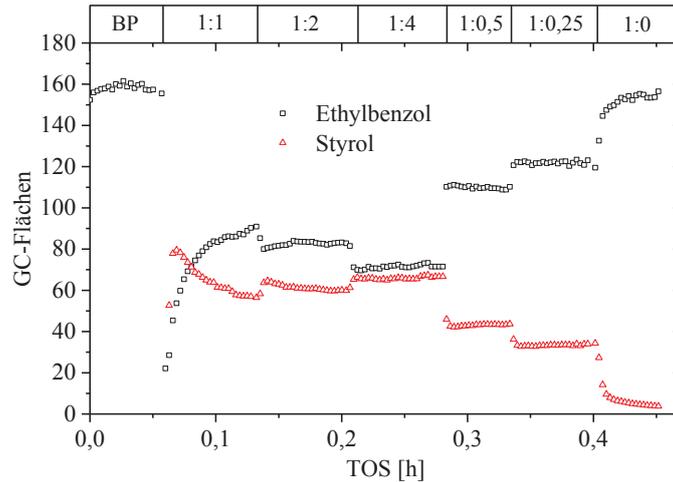


Abb. 96: Detektierte EB- und ST-Fläche bei der Variation des EB:O₂-Verhältnisses in der ODEB ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; $T = 450 \text{ °C}$; $1 \text{ g CNT2-O}'$)

4.5.2 Chemische und thermische Einflüsse bei der ODEB auf den Katalysator

Um eine Aussage darüber treffen zu können, inwieweit die bei der ODEB eingesetzten Temperaturen und die Gaszusammensetzung einen Einfluss auf die MWCNTs haben, wurde eine Ozonolyseprobe unter verschiedenen Bedingungen jeweils 7 h behandelt (CTE-Proben). Als Temperaturen wurden zum einen 350 und 450 °C ausgewählt, um die Einflüsse bei Einsetzen der Aktivität und bei höchster Aktivität zu untersuchen. Bei diesen Temperaturen wurden jeweils drei verschiedene Gase zugesetzt. Dabei wurde Stickstoff, das Luft-Stickstoff-Gemisch analog zur Katalyse ohne Zugabe von Ethylbenzol und das bei der Katalyse typischerweise eingesetzte Gasgemisch N₂/O₂/EB 95/2,5/2,5 verwendet. Die katalytischen Ergebnisse für CNT-O350-ODEB und -O450-ODEB sind in **Abb. 97** gezeigt.

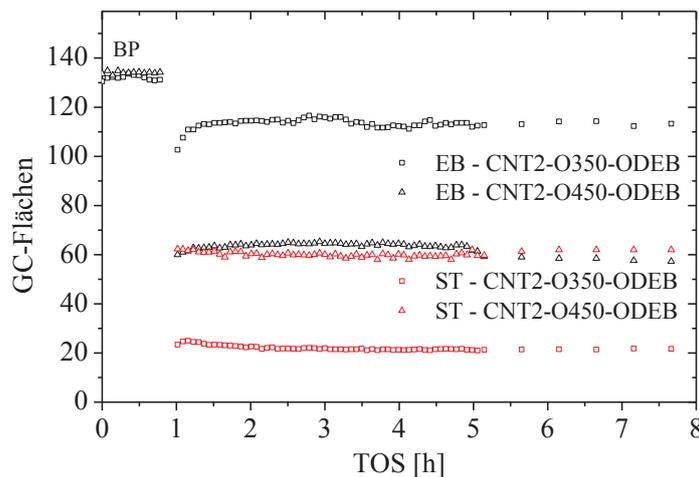


Abb. 97: Detektierte EB- und ST-Fläche in der ODEB für CNT2-O350-ODEB und CNT2-O450-ODEB ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1; 1 g Katalysator)

Durch die thermische Behandlung wurde bei 350 und 450 °C für fast alle Proben eine gleiche Menge an SFG abgebaut, wie man aus den zunehmenden Kohlenstoffanteilen schlussfolgern kann (**Abb. 98**). Der Abbau betrug etwa ein Drittel der Funktionalisierung. Das bedeutet, dass die Zugabe von O₂ den Abbau von thermisch labilen sSFG nicht verhindert und es nicht

zum Aufbau neuer stabiler SFG an diesen Defektstellen kommt. Nur bei der Probe CNT2-O450-ODEB ist der Kohlenstoffanteil geringer. Es werden entsprechend neue SFG bei der Katalyse gebildet. Das zeigt sich jedoch nur bei 450 °C. Folglich entsteht die höhere Funktionalisierung erst bei erhöhten Umsätzen und durch die Bildung von Produkten und Nebenprodukten. Am wahrscheinlichsten ist dabei die Entstehung von höher funktionalisierten neuen Kohlenstoffschichten auf den CNTs durch die ODEB.

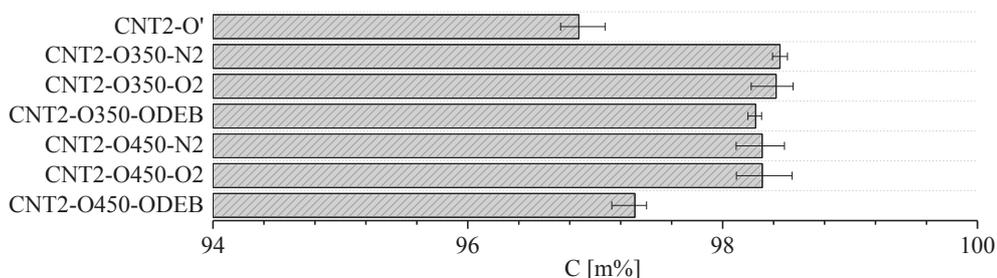


Abb. 98: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil für die CTE-Proben (2 mg Probe)

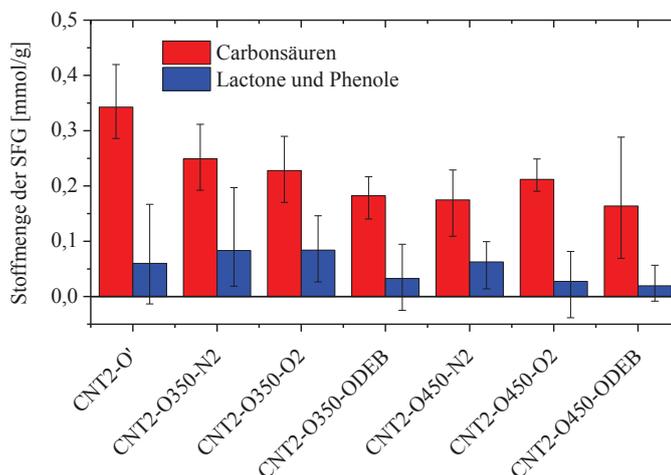


Abb. 99: Ergebnisse der Boehm-Titration mit Angabe des Wertebereichs für die Dreifachbestimmung der CTE-Proben (CNT-Behandlung: 100 mg CNTs; 25 ml Base; 15 min Ultraschall; 3 d Horizontalschüttler)

Betrachtet man die Veränderung der spezifischen SFG, erkennt man anhand der Boehm-Titration einen Verlust von Carboxylgruppen bei allen Proben im Bezug zu CNT2-O' (Abb. 99). Die Menge an Phenolen und Lactonen nimmt hingegen verstärkt bei der -O450-O2 und den beiden -ODEB Proben ab. Das kann durch Luftoxidation der Phenolgruppen zu den bSFG entstehen. Der hohe Wert für Phenole bei -O350-O2 kann bedeuten, dass die Rückoxidation zu aktiven Zentren bei niedrigen Temperaturen schlechter stattfindet. Aufgrund der geringen Konzentration der spezifischen SFG, kann es sich dabei auch um einen Messfehler handeln. Die allgemein geringe Konzentration von sSFG in der Boehm-Titration für die -O450-ODEB Probe lässt in Bezug auf die erhöhte Funktionalisierung aus der Elementaranalyse auf die vermehrte Bildung von aktiven Zentren während der Katalyse schließen.

Der Abbau der labilen sSFG zeigt sich auch in den Messungen mittels TPD (Abb. 100). Eine Detektion von CO₂ wird erst bei Temperaturen oberhalb der Behandlungstemperatur

festgestellt. Es kommt entsprechend auch nicht zu einer erneuten Bildung von sSFG an den Defektstellen während des Abkühlens. Vergleicht man CNT2-O450-N2 und -O450-O2 würde man bei den TPD-Ergebnissen im Gegensatz zur Elementaranalyse eine Bildung von stabilen SFG durch O₂ an Defekten nach der thermischen Decarboxylierung erwarten. Die signifikant höhere Funktionalisierung der -O450-ODEB Probe zeigt sich hierbei jedoch nicht. Möglicherweise haben sich auch bSFG gebildet, die erst über 950 °C zersetzt werden. Die geringe Menge an CO bei gleichzeitiger hoher Menge an CO₂ im Temperaturbereich für Keto- und Phenolgruppen lässt auch hier eine Oxidation der abgegebenen Gase von CO zu CO₂ vermuten.

Die geringe Menge an CO₂ bei niedrigen Temperaturen steht jedoch im Konflikt zu den Ergebnissen der Boehm-Titration. Entweder werden bei der TPD vor allem Ketone bei 600 - 800 °C bestimmt, sodass der Anteil an Phenolen gegenüber den Carbonsäuren wirklich geringer ist oder es findet durch die Titration eine Detektion von verschiedenen SFG durch die NaHCO₃ statt, wodurch es zu einer Überbestimmung der Carbonsäuren kommt.

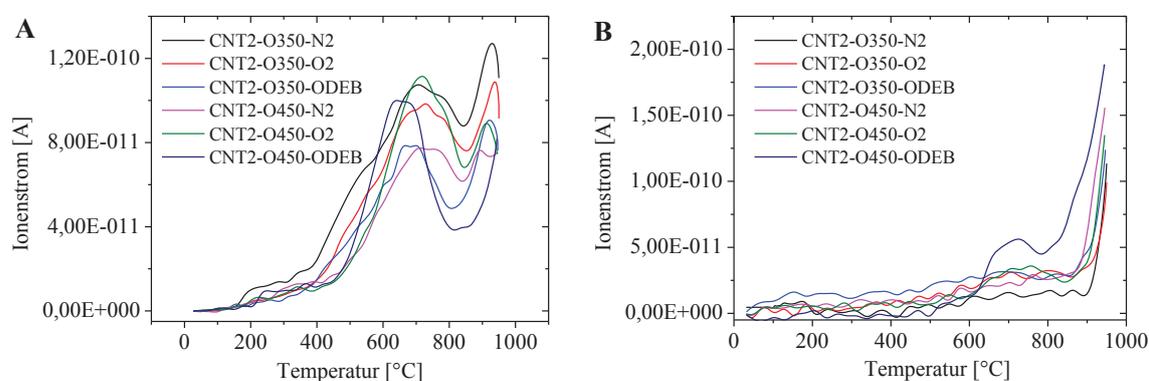


Abb. 100: TPD von (A) CO₂ und (B) CO der CTE-Proben (10 K min⁻¹; 2,4 l h⁻¹ He; 5 mg Probe)

Um die Ursache der Desaktivierung zu Beginn der Katalyse zu untersuchen (Abb. 97), wurden vermessene Katalysatoren unterschiedlich nachbehandelt. Die CNT2-O450-ODEB Probe wurde mit Aceton gewaschen, um möglicherweise gebildetes Polystyrol zu entfernen. Das Aceton wurde anschließend quantitativ in ein Gefäß überführt und das Lösungsmittel entfernt. Gravimetrisch konnte nach der Entfernung des Acetons kein Rückstand festgestellt werden. Eine Bildung von Polystyrol auf dem Katalysator ohne weitere Verkokung findet dementsprechend nicht statt. Um einen Abbau von Fragmenten zu untersuchen, wurde die CNT-OGW-nK Probe mit KOH behandelt, wobei sich die ehemalige Verfärbung nicht mehr gezeigt hat (Anh. Abb. 27). Durch die ODEB werden entsprechend Fragmente abgebaut oder in größere Kohlenstoffschichten integriert. Die Funktionalisierung auf den Fragmenten sollte dementsprechend für die Langzeitstabilität keinen Einfluss haben. Das kann eine Begründung für die Desaktivierung zu Beginn der Katalyse sein.

Mittels REM wurde die CNT-OGW2-nK Probe ebenfalls untersucht. Die ausgebildete Schicht auf der Außenseite des Agglomerats wurde durch die Katalyse nicht abgebaut (vgl. Abb. 101 mit Abb. 46). Die Schicht besteht scheinbar aus einer Struktur, die gegenüber O₂ bei 450 °C stabil ist und mit KOH_{aq} nicht abgelöst werden kann.

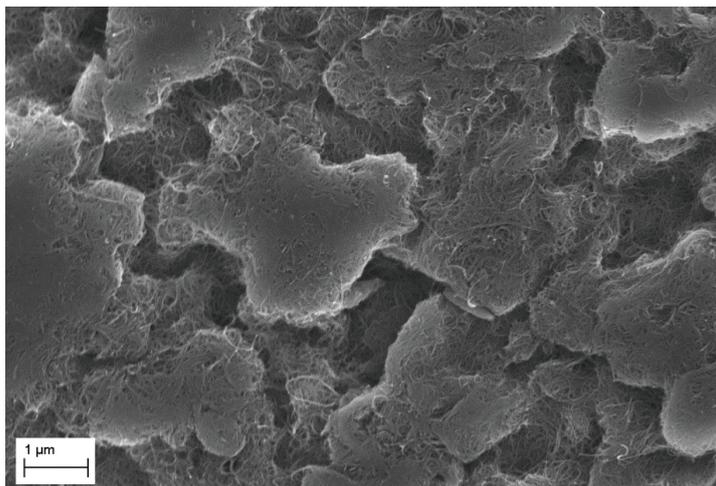


Abb. 101: REM-Aufnahme CNT-OGW2-nK Probe

Die Vermutung, dass sich während der ODEB neue Kohlenstoffschichten ausbilden, wird durch die Physisorptionsmessungen mit N_2 bestätigt. Die BET-Oberflächen für die CNT-O350-ODEB und -O450-ODEB Proben sinken um ca. 30% (**Tab. 26**). Ähnliche Ergebnisse wurden in der Literatur für MWCNTs beschrieben [245]. Dabei unterscheiden sich die Proben bei 350 °C und 450 °C deutlich weniger als bei der Bestimmung des Funktionalisierungsgrads. Es zeigt sich folglich, dass die Bildung neuer Kohlenstoffschichten auch bei geringeren Temperaturen einsetzt. Bei 450 °C sorgt zugesetztes O_2 für einen partiellen Abbau der CNTs und für eine Erhöhung der Oberfläche. Dabei tritt keine Funktionalisierung des Materials ein. Bei -O450-ODEB verhindern scheinbar neue Kohlenstoffschichten die Vergrößerung der Oberfläche. Eingesetztes O_2 sorgt jedoch für Funktionalisierung der neu gebildeten Kohlenstoffschichten. Die Verteilung der Porenoberfläche im Bezug zum Porendurchmesser wird durch diese Schichten nicht beeinflusst (**Abb. 102**). Ein Zusetzen von Mikroporen, wie es von Zhao et al. [170] beschrieben wird, konnte auf den hier beschriebenen CNTs nicht gefunden werden.

Tab. 26: Bestimmte spezifische Oberfläche durch BET, BJH und DFT sowie das Porenvolumen bei dem maximal vermessenen p/p_0 und bestimmt durch DFT für die CTE-Proben

	spezifische Oberfläche [$m^2 g^{-1}$]			Porenvolumen		
	BET	BJH	DFT	[$cm^3 g^{-1}$]	bei p/p_0	DFT [$cm^3 g^{-1}$]
pCNTs2	203	209	201	1,8	0,99104	1,1
CNT2-O350-N2	250	234	235	1,7	0,99263	1,3
CNT2-O350-O2	245	226	238	1,6	0,99277	1,3
CNT2-O350-ODEB	206	212	196	1,5	0,99209	1,2
CNT2-O450-N2	228	243	201	1,6	0,99411	1,3
CNT2-O450-O2	367	304	343	2,3	0,99229	1,6
CNT2-O450-ODEB	189	264	184	1,9	0,99363	1,5

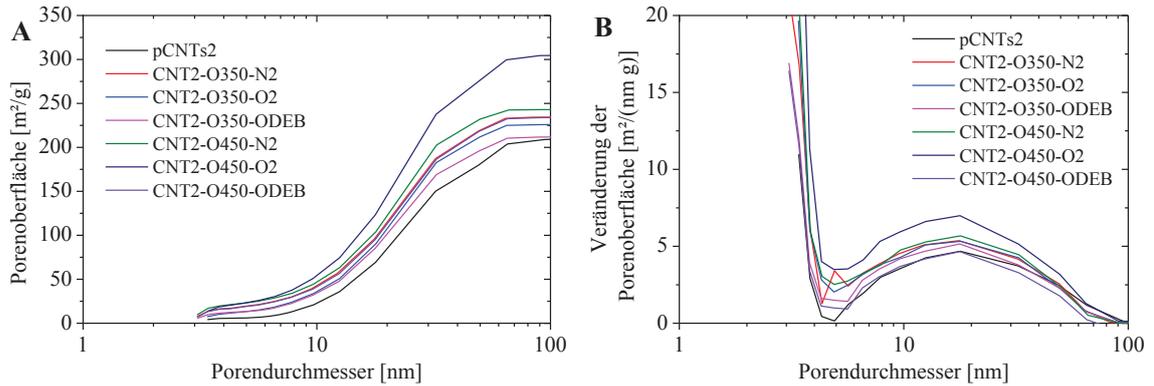


Abb. 102: (A) BJH-Porenoberfläche und (B) Veränderung der Porenoberfläche abhängig vom Porendurchmesser für die CTE-Proben

Die Bildung des neuen Kohlenstoffs kann auch auf den TEM-Aufnahmen nachvollzogen werden. Hierbei wurden pCNTs-nK und CNT-OGW-nK vermessen (Abb. 103). Man erkennt deutlich eine unstrukturierte Ablagerung von Kohlenstoff auf den CNT-Wänden der CNT-OGW-nK Probe. Diese hat teilweise eine Dicke, die der MWCNT-Wand entspricht. Die Masse während der Katalyse hat für die meisten Proben jedoch nur geringfügig zugenommen ($\Delta < 2 \text{ m}\%$). Entsprechend müsste ein gleichzeitiger Abbau der CNTs mit dem Aufbau der neuen Kohlenstoffschichten eingesetzt haben. Da in der TGA kein signifikanter Masseverlust bei geringeren Temperaturen für amorphen Kohlenstoff detektiert wurde (Abb. 104) und die Wandanzahl auf den TEM-Aufnahmen unverändert zu den Proben vor der ODEB ist, scheinen die Ablagerungen eine geringe Dichte zu besitzen. Darüber hinaus ermöglichen die Kohlenstoffablagerungen vermutlich einen teilweisen Stofftransport zu den eigentlichen CNT-Wänden, da eine komplette Desaktivierung der Katalysatoren auf das Umsatzniveau der pCNTs nicht beobachtet wurde. Diese zeigen hingegen nur eine geringe Ausbildung von neuen Kohlenstoffschichten. Möglicherweise sorgt die geringere Funktionalisierung auch für eine geringere Bildungsrate der Kohlenstoffablagerungen.

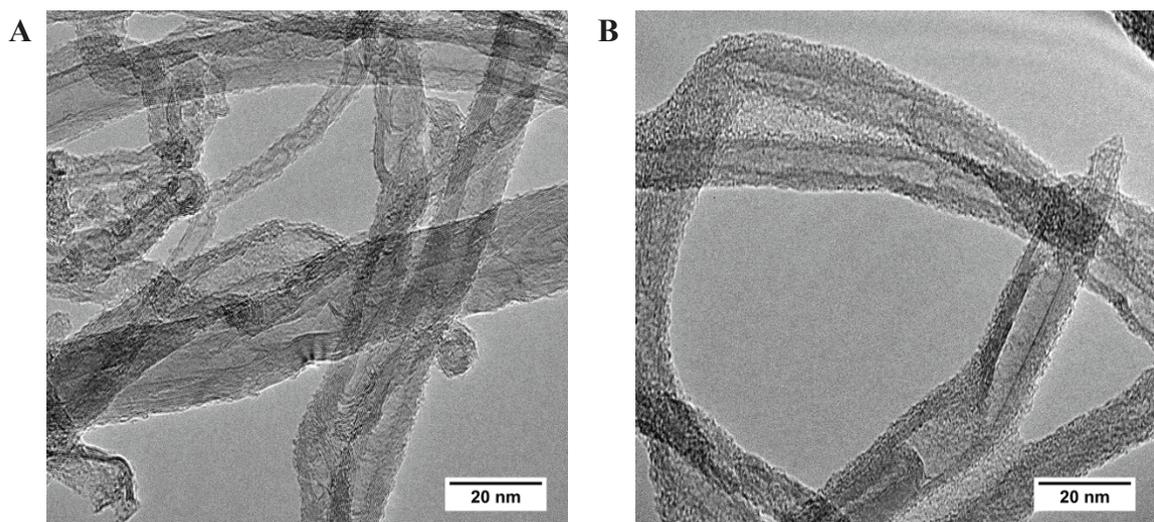


Abb. 103: TEM-Aufnahmen der (A) pCNTs-nK und der (B) CNT-O450-ODEB Probe

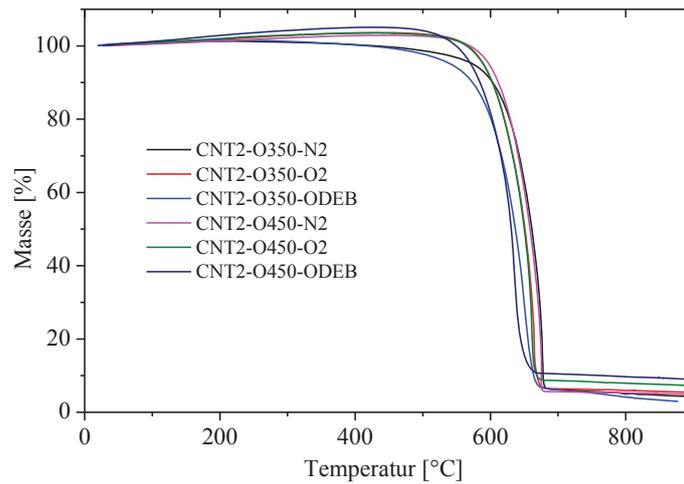


Abb. 104: TGA unter Luft der CTE-Proben (10 K min^{-1} ; $1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg Probe)

4.5.3 Einfluss der Aktivierung auf die katalytische Aktivität

Die Aktivierung mit KOH hat die spezifische Oberfläche um bis zu 360% erhöht. In der ODEB zeigte sich jedoch, dass die Strukturänderung zu einer starken Verringerung der Stabilität führte und damit verbunden die Umsätze unter die Werte für die pCNTs2 sanken (Abb. 105). Das trat vor allem für Proben auf, die über 650 °C aktiviert wurden. Die Umsätze für CNT2-A650 und CNT2-AO650 glichen nach 2 h TOS dem Grundmaterial pCNTs2 (Abb. 105-B). Ein deutlicher Unterschied zwischen den zusätzlich O_3 behandelten und den rein aktivierten Proben zeigte sich nur für die Aktivierungen bei 750 °C und 850 °C . In beiden Fällen führte die Ozonolyse zu besseren Umsätzen in den ersten Stunden TOS, wobei sich die Werte nach 14 h für -A750 und nach 3 h für -A850 angeglichen haben.

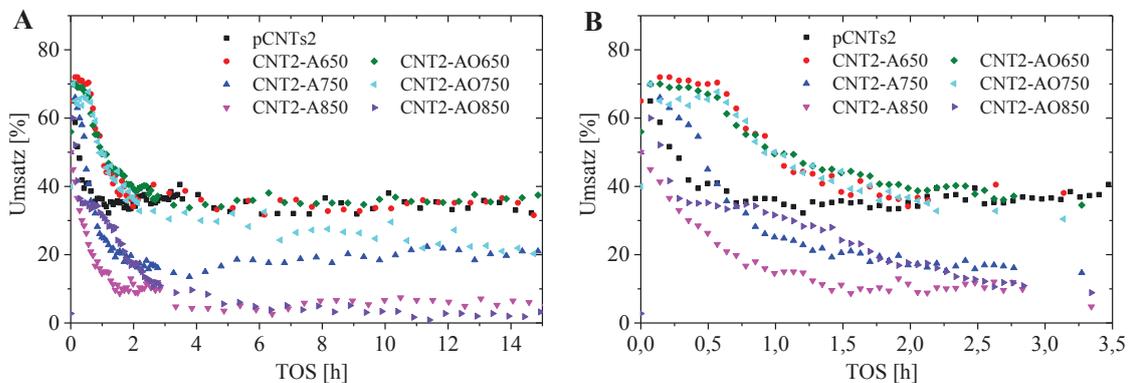


Abb. 105: Umsatz der aktivierten CNTs in der ODEB ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; $EB:\text{O}_2 = 1:1$; $T = 450 \text{ °C}$, 1 g Katalysator)

Durch die Ergebnisse der Elementaranalyse kann das gleiche Verhalten der nachträglich oxidierten und nicht oxidierten Proben nachvollzogen werden (Abb. 106). Man erkennt, dass alle -nK Proben der gleichen Aktivierungstemperatur die gleichen Kohlenstoffanteile aufweisen. Die Proben vor der Katalyse unterscheiden sich jedoch um 6% durch die O_3 -Behandlung. Entsprechend stellt sich für die jeweiligen Proben der gleichen Aktivierungstemperatur während der ODEB eine Konzentration an SFG ein, die unabhängig von einer Vorbehandlung durch Oxidation ist. Für die Proben, die bei 850 °C aktiviert wurden, kommt es dabei sogar zu einer größeren Funktionalisierung durch die ODEB als durch die Ozonolyse.

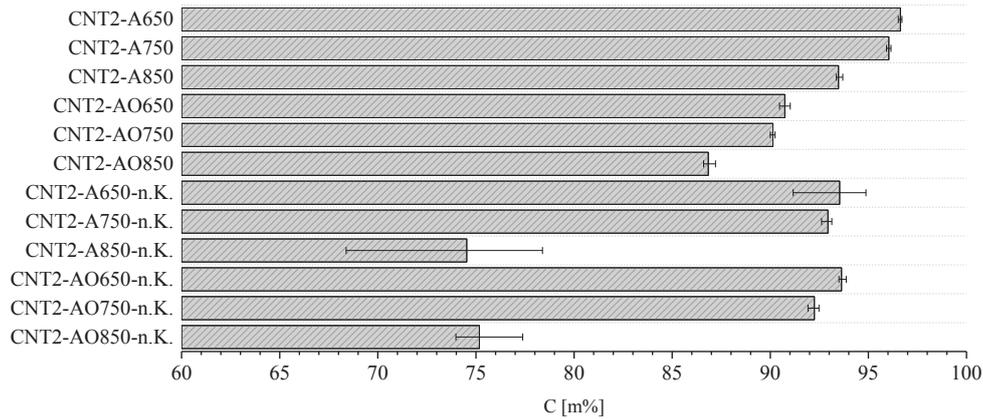


Abb. 106: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil der aktivierten CNTs vor und nach der ODEB (2 mg Probe)

Die trotz hoher Funktionalisierung geringen Umsätze erklären sich durch den Abbau der Proben (Abb. 107). CNT2-A850 und CNT2-AO850 wurden zu über 70% abgebaut, wodurch die RG anstiegen und der Umsatz sank. Mittels TGA unter Luftatmosphäre zeigte sich jedoch keine große Strukturänderung zwischen den Proben vor und nach der Katalyse (Abb. 108). Scheinbar werden bei der ODEB die CNTs anders abgebaut, als es aus der Analyse mit der TGA ersichtlich werden kann. Vermutlich benötigt der Abbau einiger Strukturbestandteile längere Zeit, wodurch der Masseverlust erst zeitlich versetzt bei höheren Temperaturen in der TGA detektiert wird.

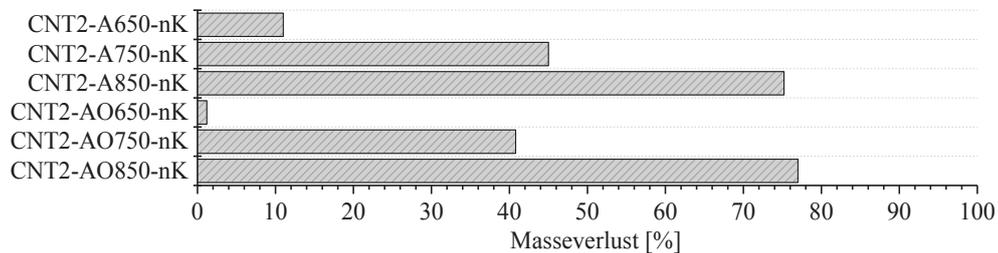


Abb. 107: Masseverlust der Katalysatoren während der ODEB innerhalb von 15 h TOS

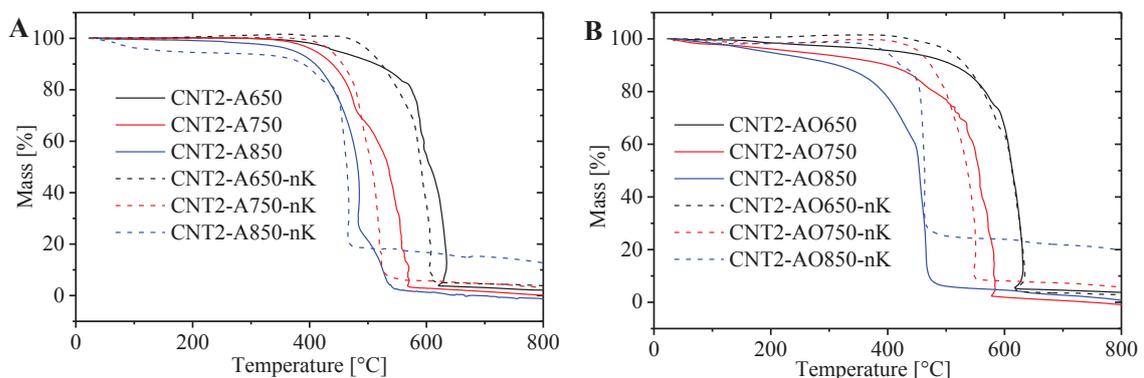


Abb. 108: TGA unter Luft der (A) aktivierten sowie (B) aktiviert und mit O₃ nachbehandelten Proben vor und nach der ODEB (10 K min⁻¹; 1,8 l h⁻¹ Luft; 5 mg Probe)

Durch den Abbau der Proben werden auch unterschiedliche spezifische Oberfläche erhalten (Tab. 27). Einerseits zeigt sich ein Verlust durch scheinbar neue Kohlenstoffschichten analog zu den CTE-Proben, bei CNT2-A850 kommt es andererseits zu einer

Oberflächenvergrößerung durch die ODEB. Das kann durch Zerstörung der CNT-Struktur während der Totaloxidation auftreten. Da bei der O_3 -Behandlung der CNT2-A850 Probe ebenfalls ein hoher Masseverlust bestimmt wurde (29 %), kann das auch die Begründung für die Zunahme der spezifischen Oberfläche bei CNT2-AO850 sein.

Warum die CNT2-A850-nk Probe im Gegensatz zur CNT2-AO850-nk Probe eine erhöhte spezifische Oberfläche aufweist, kann aus den Daten nicht abgeleitet werden. In den anderen Analysemethoden weisen beide Proben gleiche Eigenschaften auf. Analog zu den CTE-Proben zeigt sich auch bei den aktivierten Proben durch die ODEB keine Veränderung in der Verteilung der Porenoberfläche im Bezug zum Porendurchmesser (*Anh. Abb. 31*).

Tab. 27: Bestimmte spezifische Oberfläche durch BET, BJH und DFT sowie das Porenvolumen bei dem maximal vermessenen p/p_0 -Verhältnis und bestimmt durch DFT-Kalkulation für die aktivierten sowie aktivierten und mit O_3 behandelten Proben vor und nach der ODEB

	spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]			Porenvolumen		
	BET	BJH	DFT	[cm ³ g ⁻¹]	bei p/p_0	DFT [cm ³ g ⁻¹]
pCNTs2	203	209	201	1,8	0,99104	1,1
CNT2-A650	638	423	574	1,7	0,99377	1,6
CNT2-AO650	564	443	512	1,7	0,99519	1,6
CNT2-A650-nK	316	246	262	1,7	0,99216	1,6
CNT2-AO650-nK	358	280	314	1,3	0,99209	1,2
CNT2-A750	749	540	682	2,7	0,99303	2,5
CNT2-AO750	443	318	330	1,5	0,99305	1,4
CNT2-A750-nK	690	572	605	2,6	0,99248	2,5
CNT2-AO750-nK	430	350	380	1,9	0,99122	1,7
CNT2-A850	540	355	498	1,7	0,99445	1,6
CNT2-AO850	462	417	425	1,8	0,99218	1,7
CNT2-A850-nK	849	775	751	3,5	0,99240	3,3
CNT2-AO850-nK	329	311	292	1,7	0,99157	1,2

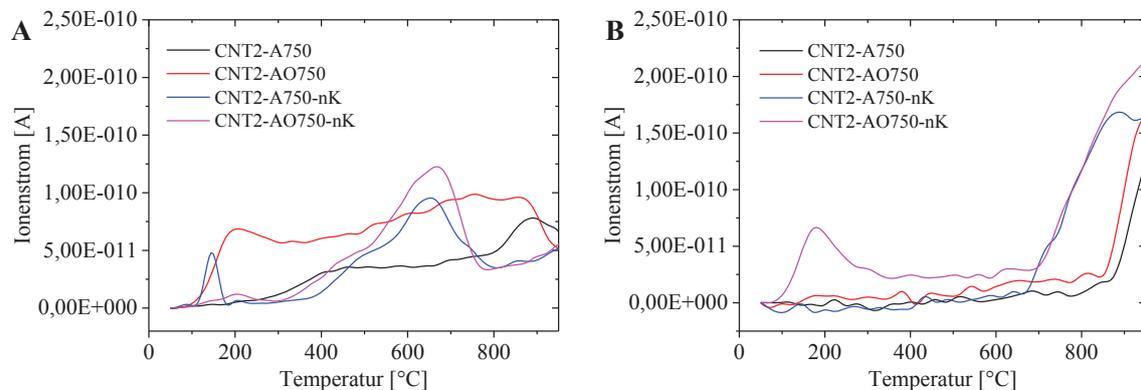


Abb. 109: TPD-Ergebnisse von (A) CO_2 und (B) CO der CNT2-A750, CNT2-AO750, CNT2-A750-nK; CNT2-AO750-nK Proben (10 K min^{-1} ; $2,4\text{ l h}^{-1}$ He; 5 mg Probe)

Grundlegend wurde für die aktivierten Proben trotz höherer spezifischer Oberfläche keine Verbesserung in der ODEB festgestellt. Selbst bei geringen TOS und somit vor dem Abbau des Katalysators wurden keine besseren Umsätze erzielt obwohl ein positiver Einfluss durch

höhere spezifische Oberfläche beschrieben wurde [171]. Ein Grund dafür könnte sein, dass zwar Innenräume der Röhren zugänglich werden, sich dort aber aufgrund der geringeren Elektronendichte keine SFG ausbilden. Somit kann die zusätzliche Oberfläche für die ODEB inaktiv sein [144]. Dem entgegen steht die hohe Funktionalisierung der Proben vor und nach der Katalyse. In der TPD zeigt sich, dass bei den aktivierten Proben durch O_3 und durch die ODEB große Anteile an SFG gebildet werden, die unter 400 °C abgebaut werden (**Abb. 109**). Scheinbar sorgt die zerstörte Struktur für thermisch sehr labile Gruppen an den Kanten der Röhren und Fragmente, die bei Zugabe von O_2 zu einem Komplettabbau des Materials führen.

4.5.4 Einfluss der Oxidationsverfahren auf die katalytische Aktivität

Bei dem Einsatz der oxidierten CNTs als Katalysatoren für die ODEB hat sich gezeigt, dass stärker oxidierte CNTs auch höhere Umsätze generieren (**Abb. 110**).

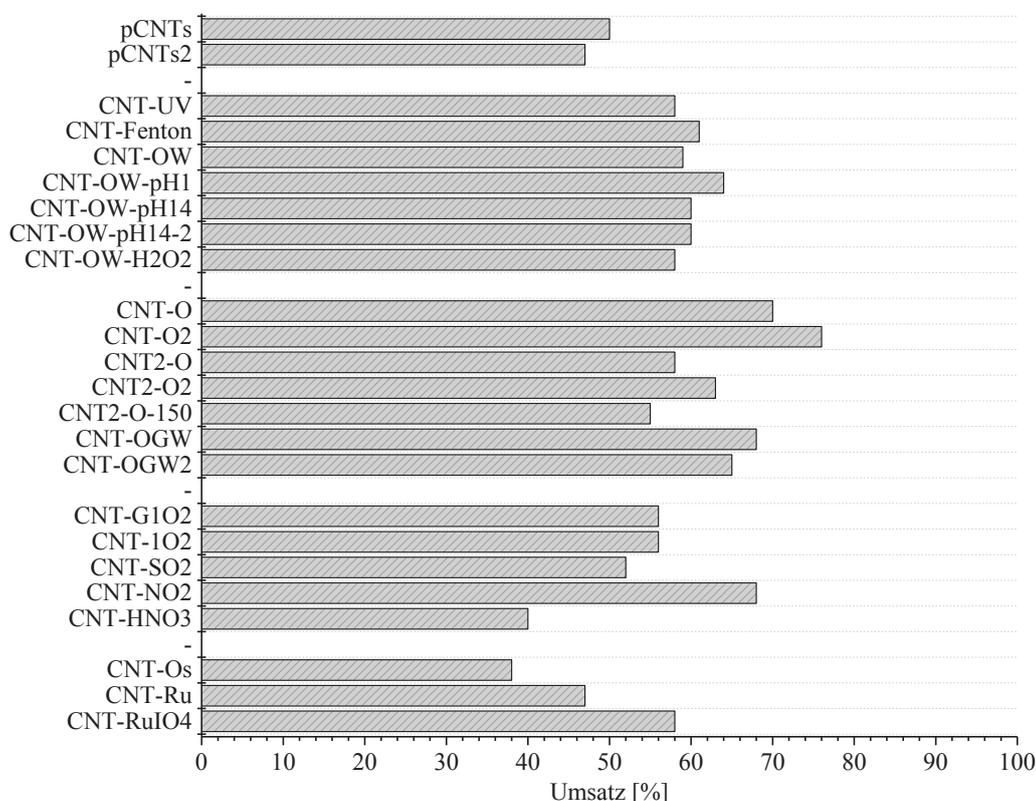


Abb. 110: Umsatz in der ODEB durch die oxidierten CNTs nach 1,5 h TOS bei 450 °C ($\dot{V} = 1,6\text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,04\text{ l h}^{-1}$; $EB:O_2 = 1:1$; 1 g Katalysator)

Die Ozonolyseproben erreichen die besten Umsätze mit bis zu 76% nach 1,5 h TOS. Das entspricht einer Bildungsrate von $0,26\text{ mmol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ für ST. Dabei wird durch die reine Ozonolyse ohne Wasserdampf der aktivste Katalysator generiert. Das kann auf der geringere Bildung von Lactonen gegenüber den OGW-Proben basieren. Darüber hinaus erkennt man das erneut schlechtere Abschneiden der CNTs2 gegenüber den CNTs als Grundmaterial, da CNT2-O einen um 14% geringeren Umsatz als CNT-O generiert. Der Funktionalisierungsgrad nimmt dabei durch die ODEB sogar ab (**Abb. 111**). Die pCNTs2 hingegen weisen nur einen geringen Umsatz von 48% bei einer Funktionalisierung von 2% auf. Die Ergebnisse der vermessenen Proben liegen dabei in dem aus der Literatur zu

erwartenden Bereich. Trotz des thermodynamisch möglichen Vollumsatzes ist bisher in der Literatur nur ein Umsatz bis zu 80% beschrieben [170, 243].

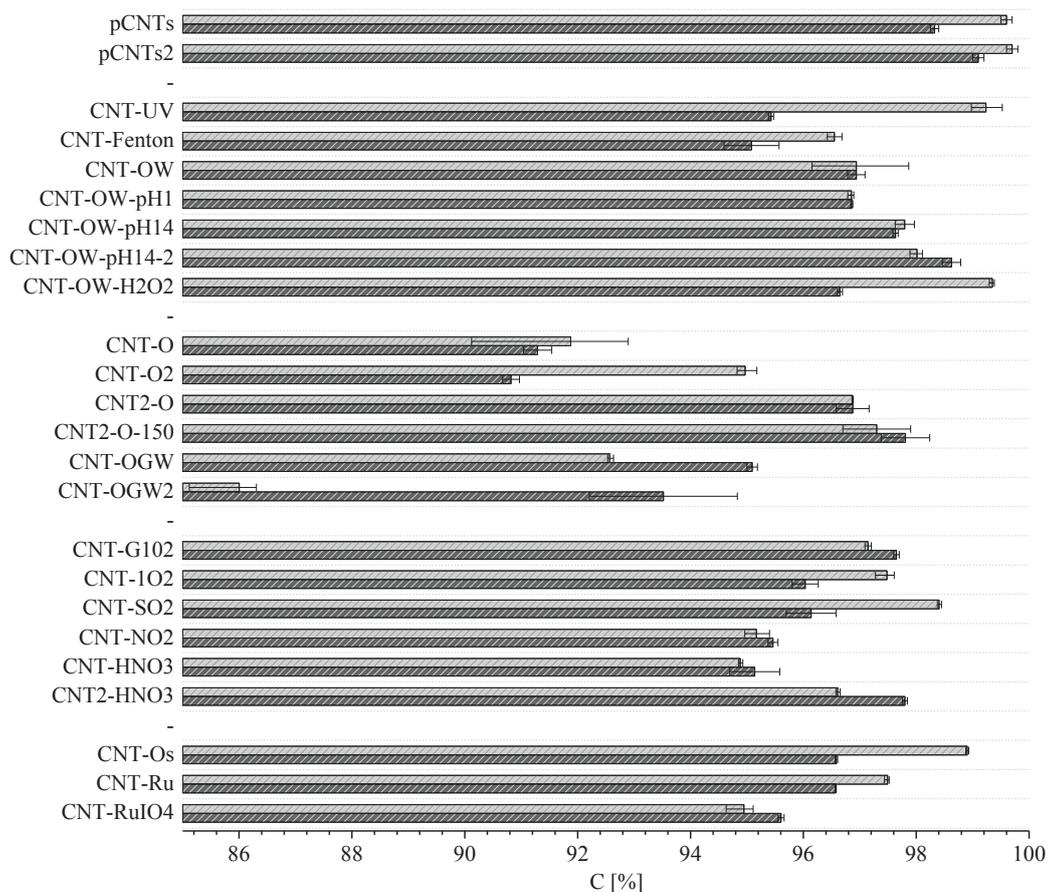


Abb. 111: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil der oxidierten CNTs vor (hellgrau) und nach der ODEB (dunkelgrau) (2 mg Probe)

Im Gegensatz zu den aktivierten Proben wurde durch die Oxidation die Grundstruktur (Matrix) der CNTs nicht beeinflusst. Dadurch sind sie in der ODEB stabiler und weisen nur einen geringen Masseverlust bzw. teilweise eine Massenzunahme auf (*Anh. Abb. 35*). Bei einer effektiven Vorbehandlung durch Oxidation wird dabei kein O₂ zu Beginn der Katalyse zur Ausbildung von aktiven Zentren verbraucht und es entfällt die Aktivierungsphase [160]. Bei geringen Funktionalisierungsgraden kommt es hingegen zu einer Bildung neuer SFGs, die auch nach der Katalyse noch detektiert werden können (*Abb. 111* z.B. CNT-UV). Stärker oxidierte Proben zeigen hingegen eine stabil hohe Funktionalisierung vor und nach der ODEB. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in vorherigen Arbeiten gefunden [243].

Die Selektivität betrug bei 450 °C für die meisten Proben 80 - 85%, wobei Proben mit geringeren Umsätzen (z.B. CNT-UV, pCNTs) die etwas höheren Werte aufwiesen (*Abb. 112*). Bei 400 °C erreichten die eigenen Katalysatoren ca. 90% Selektivität, wobei in der Literatur Werte bis 95% beschrieben werden [244]. Die geringere Selektivität kann jedoch nicht auf den Funktionalisierungsgrad der CNTs zurückgeführt werden. Vielmehr wird die Selektivität von der Grundstruktur bestimmt, sodass Proben bei denen die Struktur stark verändert wurde, geringere Selektivitäten aufwiesen. Das zeigte sich beispielsweise bei den Proben, die mit Salpetersäure funktionalisiert wurden. Die einzigen Proben, die noch geringere Selektivitäten aufwiesen, waren CNT-Os (38%) und CNT-Ru (44%).

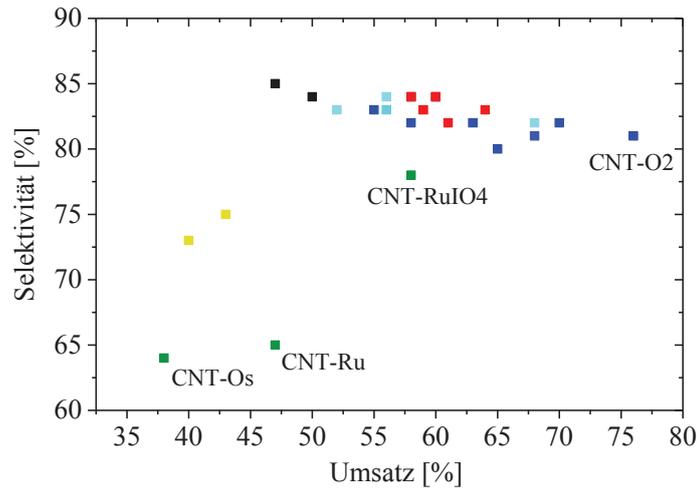


Abb. 112: Auftragung des Umsatzes gegen die Selektivität für die vermessenen CNT-Proben bei 450 °C (pCNTs und pCNTs2: schwarz; AOP-Proben: rot; Ozonolyseproben: blau; mit Metalloxiden katalysierte Proben: grün; mit Salpetersäure behandelte Proben: gelb; mit weiteren gasförmigen Oxidationsmitteln oxidierte Proben: türkis)

Die scheinbar noch vorhandenen Metalle bei den mit Metalloxiden behandelten Proben förderten entsprechend die Totaloxidation des Styrols. Die Masse des Katalysators wurde jedoch über die 7 h TOS nicht verringert (*Anh. Abb. 35*). Vermutlich fördern die Metalle die Verkokung des Styrols und anschließend kommt es zum Abbau der neuen Kohlenstoffschichten. Darüber hinaus zeigten diese Proben auch schlechtere Umsätze als die pCNTs. Scheinbar sind die neu gebildeten Kohlenstoffschichten weniger aktiv als die eigentlichen MWCNTs, die durch die Metalle bei Reaktionstemperatur abgebaut werden. Das zeigt sich bei TGA-Messungen unter Luft bei konstanten 450 °C (*Abb. 113*).

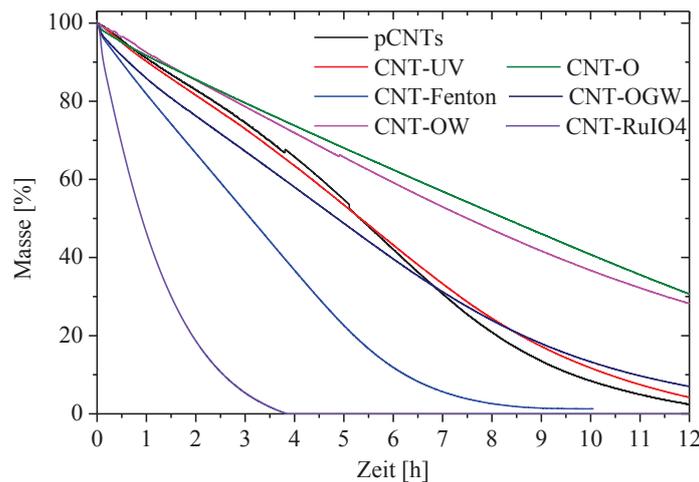


Abb. 113: TGA unter Luft bei 450 °C für ausgewählte oxidierte CNTs ($1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg Probe)

CNT-RuIO4 ist unter den vermessenen Proben die instabilste und wird innerhalb von 4 h komplett abgebaut. Die CNT-Fenton Probe hingegen benötigt 8 h für den Komplettabbau, der im Vergleich zu den mit AOP und O_3 behandelten Proben aber deutlich schneller stattfindet. Scheinbar trat durch die Fenton-Reaktion auch eine geringe Verunreinigung

durch Fe^{2+} auf. Da bei der TGA deutlich mehr O_2 und weniger Masse als in der ODEB verwendet wurde, entspricht das nicht der Abbaurate während der Katalyse. Man erkennt aber, dass die Proben durch die verschiedenen Oxidationsverfahren auch bei 450 °C eine deutlich veränderte Stabilität gegen O_2 aufweisen. Eine Langzeitstabilität analog zu aktuell eingesetzten Metallkatalysatoren in der Dehydrierung von einem Jahr ist mit diesen CNTs entsprechend nicht realisierbar [169].

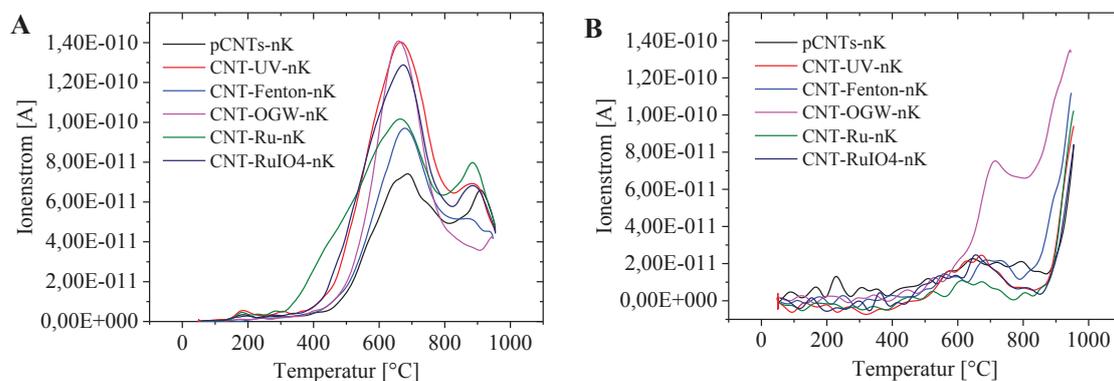


Abb. 114: Ergebnisse der TPD für ausgewählte Proben nach der ODEB: (A) CO_2 und (B) CO (10 K min^{-1} ; $2,4\text{ l h}^{-1}\text{ He}$; 5 mg Probe)

In der Gruppe der mit AOP und mit gasförmigen Oxidationsmitteln oxidierten Proben wurden bei der ODEB Umsätze erreicht, die den Erwartungen aus den Funktionalisierungsgraden entsprechen (Abb. 111, Abb. 110). Dabei zeigte sich jedoch kein großer Einfluss durch selektive Bildung der spezifischen SFG. Durch die TPD einiger Proben nach der ODEB ist erkennbar, dass sich die ehemalige Verteilung der SFG verschoben hat und für alle -nK Proben der Hauptanteil der Gruppen im Bereich $600 - 700\text{ °C}$ abgebaut wurde (vgl. Abb. 114 mit Abb. 70).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Vorbehandlungen mit Oxidationsmitteln die Umsätze in der ODEB gegenüber dem unbehandelten Grundmaterial deutlich erhöhen. Die Generierung der aktiven Zentren hat entsprechend stattgefunden und zeigt eine Verbesserung über die hier vermessenen Zeiträume von bis zu 5 Tagen (vgl. mit Abb. 93).

4.5.5 Instrumentelle Limitierung

Die Bestimmung der Ausbeute sowie des Umsatzes, auf Grundlage einer im vornherein getätigten Bypassmessung (Kapitel 3.2 - Gl. G3-G5), sorgte häufig für verfälschte Ergebnisse. In der Anlage stellte sich während der Messung scheinbar kein stabiles Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption des Ethylbenzols und des Styrols ein. Die GC-Flächen für beide Substanzen wiesen einen Fehler im quasi stationären Zustand des Katalysators von bis zu 5% auf. Das führte vor allem bei geringen Umsätzen zu starken Schwankungen, die für die Selektivität Werte zwischen 80 - 120% ergeben.

Diese Messungenauigkeiten sind neben den Kondensationseffekten primär auf Folgereaktionen des Styrols zurückzuführen. Trotz der geheizten Anlage kam es vermehrt zu einem Verstopfen und dadurch zu Druckschwankungen. Vor allem beim Erkalten der Reaktionsmischung setzten sich farblose bis gelbe Kristalle ab (Abb. 115), die sich durch Untersuchungen mittels Massenspektrometrie als Oligomere des Styrols identifizieren ließen (Anh. Abb. 32). Aller fünf Messtage musste entsprechend eine komplette Reinigung

durchgeführt werden, um einen Ausfall der Anlage zu verhindern. Die Ablagerungen konzentrierten sich dabei auf dem Bereich nahe des Reaktors. Teilweise wurde aber auch ein Zusetzen der Probenschleife im GC beobachtet.



Abb. 115: Gebildete Ablagerungen in der Laboranlage für die ODEB: an einer unterkühlten Stelle des Reaktors (links) und aus dem Übergang zwischen Anlage und Abgas (rechts)

Da die gebildeten Oligomere in der Anlage verblieben und nicht gaschromatographisch bestimmt werden konnten, wurde bei höheren Styrolkonzentrationen eine geringere Selektivität bestimmt. Da sich die Oligomere aber erst nach der eigentlichen Reaktion und örtlich getrennt vom Katalysator gebildet haben, ist die Angabe der mittels GC bestimmten Selektivität nicht katalysatorbezogen sondern beschreibt die Selektivität des gesamten Prozesses. Da nur sehr geringe Mengen von Crackingprodukten wie Benzol gefunden wurden, bestehen die kondensierbaren Produkte fast ausschließlich aus Styrol und Ethylbenzol.

4.5.6 Mechanismus der ODEB an Kohlenstoffmaterialien

Aus den katalytischen Ergebnissen durch die oxidierten und aktivierten Proben lassen sich verschiedene Aussagen über den Mechanismus der ODEB an CNTs ableiten.

Da für eine ausreichende Aktivität der Kohlenstoffmaterialien bei der ODEB Temperaturen von über 400 °C angewendet werden müssen, hat die Struktur einen großen Einfluss auf die Eignung der Materialien als Katalysator. sp^2 hybridisierte Kohlenstoffstrukturen liefern dafür die benötigte Stabilität. Wird die Struktur durch chemische Behandlungen wie die Aktivierung mit KOH zu stark beschädigt, kommt es während der ODEB zur Zersetzung des Katalysators. Durch die Zerstörung der Grundstruktur werden dabei auch die aktiven Zentren abgebaut. Eine entsprechende Desaktivierung wurde für die aktivierten CNTs beobachtet.

Das verwendete Grundmaterial hat neben der thermischen Stabilität auch erheblichen Einfluss auf die katalytischen Ergebnisse. Die pCNTs₂ erreichten aufgrund geringerer Bildung von aktiven Zentren gegenüber den pCNTs deutlich schlechtere Umsätze. Grund dafür ist der geringere Pyramidalisierungswinkel der CNTs₂, der eine Oxidation der Außenwand erschwert.

Als aktiv haben sich vor allem stark oxidierte CNTs gezeigt. Auch nach mehreren Stunden TOS waren sie aktiver als die nicht oxidierten CNTs (*Abb. 93, Abb. 94*). Eine komplette Desaktivierung der oxidierten Proben auf das Niveau von nicht oxidierten CNTs kann entsprechend für die ODEB widerlegt werden [160, 246]. Bei einer Oxidation mit O_2 bei

Reaktionstemperatur wurde hingegen eine schnelle Desaktivierung festgestellt. Scheinbar sorgen die im vornherein generierten Defekte für reaktive Stellen auf der CNT-Struktur, die während der Katalyse durch O₂ zu aktiven Zentren umgewandelt werden können. Diese Defekte scheinen die Stabilität des Gesamtmaterials jedoch nicht zu beeinflussen, da die oxidierten Proben keine großen Masseverluste während der ODEB aufwiesen.

Im Vergleich mit den anderen oxidierten CNTs, zeigten die mit Metalloxidkatalysatoren behandelten Proben keine signifikante Verbesserung der Umsätze bei kurzen Reaktionszeiten. Daraus lässt sich ableiten, dass entweder bei allen Oxidationsverfahren SFG agglomeriert auf den CNTs entstehen oder dass Ethylbenzol nicht die räumliche Nähe der SFG benötigt, um oxidativ dehydriert zu werden. Das hätte zur Folge, dass der Mechanismus der ODEB in Teilschritten und möglicherweise an verschiedenen Positionen auf den CNTs abläuft. Eine schrittweise Dehydrierung des Ethylbenzols an mehreren getrennten Zentren wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Da dabei ein Radikal in der Gasphase vorliegen würde, könnte dieses zu einer vermehrten Bildung von Styrololigomeren und neuen Kohlenstoffschichten führen. Da Styrol jedoch auch ohne Katalysator bei hohen Temperaturen eine Selbstinitiation durchführt, kann nicht eingeschätzt werden, ob die Generierung der Styrolradikale primär bei der ODEB stattfindet. Welche spezifischen SFG die aktiven Zentren bzw. Presursoren für die aktiven Zentren sind, kann aus den Ergebnissen nicht bestimmt werden. Die Proben weisen nach der Katalyse jedoch alle eine große Menge an Phenolen bzw. Ketonen auf. Das bedeutet, dass nur diese bei der Katalyse aktiv sind. Andere Gruppen werden vorher umgeformt oder abgebaut. Eine Umwandlung der Gruppen findet entsprechend unabhängig von der vorherigen Oxidation und Verteilung der SFG statt. Da sich die Umsätze in der ODEB analog zu den Funktionalisierungsgraden der Proben verhalten haben, hat die Selektivität der Oxidationsverfahren für den Einsatz als Vorbehandlung für die ODEB keine Bedeutung. Eine Blockierung von sSFG mit Phosphaten ist entsprechend für die ODEB nicht sinnvoll [246]. Scheinbar sorgt Ethylbenzol als Substrat für eine so stabile Struktur, die nur durch Totaloxidation abgebaut werden kann oder neue Kohlenstoffschichten ausbildet.

Eine Ablagerung neuer Kohlenstoffschichten konnte auf allen Proben beobachtet werden. Da die Aktivität der oxidierten CNTs aber nicht auf die Aktivität der pCNTs gesunken ist, kommt es nicht zu einer kompletten Belegung vorher gebildeter aktiver Zentren. Die geringe Massezunahme bei visuell starker Belegung der Proben (TEM-Aufnahmen) lässt auf eine geringe Dichte der Kohlenstoffschicht schließen. Dabei kann es sich jedoch nicht um Strukturen mit zu großem sp³-Anteil handeln, da die Ablagerungen thermisch bei 450 °C eine gewisse Stabilität aufweisen müssen. Analog zu den CNTs kann der neugebildete Kohlenstoff funktionalisiert werden und somit eine aktive Phase für die ODEB darstellen. Es wurde aber berichtet, dass Strukturen mit geringeren sp²-Anteilen eine Delokalisierung der p_z-Elektronen erschweren [163]. Demzufolge findet die Bildung von Phenolen nach Abstraktion des Wasserstoffs auf amorphen Kohlenstoffschichten schlechter statt. Das kann eine Desaktivierung bei gleicher Anzahl von SFG zur Folge haben.

Ein weiterer Grund für die einsetzende Desaktivierung in den ersten Stunden TOS kann der Abbau von hochfunktionalisierten CNT-Bestandteilen sein (z.B. Fragmenten). Da diese aus nur wenigen Sechsringen bestehen, besitzen sie zur Absättigung der Kanten viele SFG. Werden die Fragmente abgebaut, gehen diese aktiven Zentren verloren.

5 Zusammenfassung

Innerhalb dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Anzahl der aktiven Zentren auf den MWCNTs für die ODEB durch verschiedene Behandlungsmethoden erhöht werden konnte. Dazu eigneten sich vor allem Behandlungen mit O_3 in der Gasphase, da diese den höchsten Funktionalisierungsgrad erzeugt haben und die Stabilität der CNTs bei der reinen Ozonolyse unverändert zum Ausgangsmaterial blieb. Die mit O_3 behandelten Proben zeigten bei der Verwendung als Vollkatalysatoren in der ODEB analog zu der hohen Funktionalisierung die besten Ergebnisse.

Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch Aktivierung mit KOH hat entgegen der Erwartungen die katalytische Aktivität der CNTs gesenkt. Das lag vor allem an der verringerten Stabilität und der damit verbundenen Totaloxidation der Katalysatoren während der ODEB. Die Variation der Aktivierungstemperatur sorgte dabei für eine Ausbildung unterschiedlich stabiler Strukturen. Die stabilste Probe zeigte bei einer 330% erhöhten spezifischen Oberfläche und einem geringen Masseverlust des Katalysators von 20% dennoch keine besseren Umsätze als das Grundmaterial. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Aktivierung von MWCNTs trotz hohem Funktionalisierungsgrad eine für die ODEB inaktive Oberfläche generiert hat. Das kann auf ein deutlich verändertes Mengenverhältnis der SFG im Vergleich zu den oxidierten Proben zurückgeführt werden. Auf den aktivierten Proben wurden vor allem SFG gefunden, die bei niedrigen Temperaturen abgebaut werden und so nicht aktiv für die ODEB sein können.

Durch die Verwendung verschiedener Oxidationsmittel konnten auch auf den nicht aktivierten CNTs unterschiedliche Mengen an spezifischen SFG generiert werden. Als bestes Oxidationsverfahren für die CNTs in Hinblick auf die Katalyse hat sich die Ozonolyse herausgestellt. Diese generiert den höchsten Funktionalisierungsgrad mit nur einem geringen Anteil des Oxidationsmittels und ohne Zusatz von Fremdatomen. Das O_3 erzeugt dabei eine breite Verteilung an SFG, wobei Ketone und Phenole etwas bevorzugt auftreten. Der in der Literatur beschriebene Mechanismus konnte mit diesen praktischen Ergebnissen bestätigt und um den Einfluss von 1O_2 erweitert werden. Die Effizienz des O_3 als Oxidationsmittel zeigt sich dabei auch in der Tatsache, dass durch ein Molekül O_3 mehrere Sauerstoffgruppen gebildet werden. Die Zugabe von Wasserdampf zur Ozonolyse sorgt im Vergleich mit allen anderen Oxidationsverfahren für den höchsten Funktionalisierungsgrad. Dabei setzt jedoch eine Strukturänderung ein und es wird amorpher Kohlenstoff gebildet. Dieser kann scheinbar höher als die CNTs funktionalisiert werden, ist jedoch thermisch deutlich instabiler.

Leitet man hingegen O_3 in wässrige Lösung bei neutralen oder hohen pH-Werten ein, wird der Reaktionsmechanismus verändert und es bildet sich aus einem O_3 ein $\cdot OH$. Dieses kann entweder neue Phenolgruppen generieren oder durch Wasserstoffabstraktion bestehende Gruppen weiter oxidieren. Durch diesen Reaktionsmechanismus werden drei $\cdot OH$ für die Generierung einer Carboxylgruppe benötigt. Der pH-Wert hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion. Da die Umwandlung von O_3 zu $\cdot OH$ ein Hydroxidion benötigt, findet die Oxidation bei sauren pH-Werten teilweise über den Mechanismus der Ozonolyse statt. Durch den Abbau von Salicylsäure bei unterschiedlichen pH-Werten konnte aber festgestellt werden, dass bei allen pH-Werten zumindest ein geringer Anteil an $\cdot OH$ gebildet wird. In basischen pH-Bereichen zeigte die Oxidation trotz höherem Umsatz des

Oxidationsmittels eine geringere Funktionalisierung auf den CNTs. Das kann durch einen katalytischen Abbau des O_3 mit $\cdot OH$ begründet werden.

Die Ozonung bei neutralem pH-Wert stellt dennoch in der Gruppe der AOP den effizientesten Prozess dar. Die Fenton-Reaktion hingegen bildet zwar deutlich mehr $\cdot OH$, benötigt dabei aber eine deutlich größere Menge des primären Oxidationsmittels. Die Anzahl der SFG auf den CNTs war trotz der hohen Radikalkonzentration während der Oxidation gering. Daraus lässt sich ableiten, dass $\cdot OH$ nur schlecht mit den CNTs reagieren. Ein hohes Oxidationspotential des Oxidationsmittels ermöglicht entsprechend keine hohe Funktionalisierung auf CNTs. Vielmehr erzeugten die Oxidationsmittel bessere Ergebnisse, die an Doppelbindungen addieren können (O_3 , RuO_4).

Aus der quantitativen Analyse der spezifischen SFG hat sich gezeigt, dass keines der eingesetzten Oxidationsverfahren eine Gruppe selektiv generiert. Es wurde jedoch analog zu bestehenden Quellen aus der Literatur festgestellt, dass die Behandlung in der Gasphase mit O_3 mehr bSFG bildet und die Behandlungen in der Flüssigphase durch AOPs mehr sSFG generiert. Die selektivste Bildung von phenolischen Gruppen wurde mit RuO_4 und OsO_4 erhalten.

Als geeignete Analysemethoden haben sich für die CNTs vor allem die Elementaranalyse für die chemische Zusammensetzung der Proben und die TPD sowie Boehm-Titration für die Quantifizierung spezifischer Gruppen herausgestellt. Dabei wurden für eine Analyse mittels Titration große Probenmengen und eine lange Analysedauer benötigt. Darüber hinaus können keine bSFG detektiert werden. Neue Analysemethoden zur Quantifizierung von Ketonen über chemische Derivatisierung haben nur eine geringe Sensitivität gezeigt, sodass die quantitativen Ergebnisse der TPD für bSFG nicht durch weitere Analysemethoden gestützt werden können. Da sich die Ergebnisse der Kombination von TGA und TPD mit den Ergebnissen der Elementaranalyse glichen, kann die TPD als geeignetste Methode zur Quantifizierung von bSFG im Bulk der CNTs benannt werden.

In der ODEB hat sich gezeigt, dass die Selektivität der Oxidationsmethoden keinen Einfluss auf die Umsätze nimmt. Vielmehr wurde eine direkte Korrelation zum Funktionalisierungsgrad gefunden. Daraus lässt sich ableiten, dass während der Katalyse eine Umformung der bestehenden SFG zu den aktiven Zentren stattfindet. Diese können durch einige oxidative Vorbehandlungen effektiver als durch den zugegebenen O_2 während der ODEB generiert werden. Auch nach mehreren Tagen TOS zeigen die vorbehandelten CNTs eine größere Aktivität gegenüber dem aufgereinigten Grundmaterial. Bei geringer Oxidation der CNTs, beispielsweise durch schwache Oxidationsmittel, kam es hingegen zu einer stärkeren Funktionalisierung während ODEB. Dabei wurden vor allem Phenole und Chinone gebildet, die die aktiven Zentren für die ODEB darstellen.

Die Ozonolyse war unter den Oxidationen das Verfahren, welches ein Mengenverhältnis der SFG auf den CNTs generiert hat, das am stärksten dem Verhältnis nach der ODEB entsprach. Der beste mit Ozonolyse funktionalisierte Katalysator erreichte dabei einen Umsatz von 76% bei 450 °C. Das entspricht einem Anstieg von 25% gegenüber dem Ausgangsmaterial. Die Selektivität wurde dabei nur um 5% gesenkt. Bei der Funktionalisierung der CNTs mit Metalloxiden wurden hingegen deutlich verringerte Selektivitäten von teilweise unter 40% unabhängig vom Funktionalisierungsgrad erhalten. Eine Entfernung von metallischen Verunreinigungen der CNTs ist für den Einsatz als Vollkatalysatoren entsprechend notwendig.

In der ODEB sowie bei den Oxidationen hat sich gezeigt, dass die grundlegende Struktur der CNTs einen erheblichen Einfluss besitzt. Proben, die sich aus den Baytubes MIV-05-185 abgeleitet haben, konnten besser funktionalisiert werden und lieferten etwas bessere Umsätze in der ODEB. Dabei zeigte sich auch eine höhere thermische Stabilität als bei den Proben, die sich von den Baytubes C150P abgeleitet haben. Dementsprechend sollte für die zukünftige Anwendung von CNTs als Katalysatormaterial eine Kombination aus strukturgebender CNT-Synthese und oxidativer Vorbehandlung erfolgen.

6 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Übersicht über die Reaktionen, die durch Kohlenstoffmaterialien katalysiert werden können sowie die Angabe der benötigten aktiven Zentren (*industrielle Anwendung).....	9
Tab. 2: Auflistung eingesetzter Geräte und Instrumente sowie deren Bezeichnung und Herstellerfirma.....	37
Tab. 3: Produktmassen der aktivierten sowie aktivierten und mit O ₃ behandelten Proben [g].....	39
Tab. 4: Menge der Oxidationsmittel und der Produktmassen für die mit AOP oxidierten CNT-Proben.....	40
Tab. 5: Menge des Oxidationsmittels, Reaktortemperatur und Produktmassen der mittels Ozonolyse oxidierten CNT-Proben.....	41
Tab. 6: Eingesetzte Substanz- und Lösungsmittelmengen sowie die Produktmassen der mittels gasförmigen Oxidationsmitteln oxidierten CNT-Proben.....	42
Tab. 7: Eingesetzte Menge an Oxidationsmittel, Katalysator und Lösungsmittel sowie Produktmassen der mittels Metalloxid oxidierten CNT-Proben.....	42
Tab. 8: Wegstrecke, Volumen und eingestellte Temperatur für die ODEB-Laboranlage .	45
Tab. 9: Einfluss der einzelnen Vermengungsverfahren auf die BET-Oberfläche der CNTs nach KOH-Aktivierung [m ² g ⁻¹] (Aktivierung: 2 h; 1 g KOH:pCNTs Mischung).....	51
Tab. 10: Halbwertszeiten von O ₃ bei verschiedenen Temperaturen in Luft und gelöst in H ₂ O.....	54
Tab. 11: Eingesetzte und umgesetzte Menge an O ₃ bei den Oxidationen der CNTs durch Ozonung und Ozonolyse sowie Menge an umgesetzten O ₃ pro C-Atom in 5 g CNTs.....	56
Tab. 12: Eingesetzte und umgesetzte Menge von H ₂ O ₂ , theoretisch mögliche Menge an •OH bei den AOPs und Menge an generierten •OH pro C-Atom in 5 g CNTs (* bezogen auf umgesetzte O ₃ Menge).....	58
Tab. 13: Anzahl der gelisteten Publikationen in der Datenbank ScienceDirekt für Analysemethoden an CNTs (Recherche der gelisteten Suchbegriffe in Kombination mit „Carbon Nanotubes“ in „Abstract, Title, Keywords“ im Zeitraum 2006-2016 (Stand: 13.02.2016)).....	62
Tab. 14: Flächenvergleich A _D /A _G und (A _D +A _{D'})/A _G für die drei verschiedenen Fittungsverfahren für die D- und G-Bande mit Streuung und Messintervall für die Mehrfachbestimmung der Ramanspektren an CNT ₂ -O' (i = 20).....	71
Tab. 15: Intensitäts (I _D /I _G)- und Flächenvergleich (A _D /A _G sowie (A _D +A _{D'})/A _G) für die Ramanbanden aus den Summenspektren ausgewählter Proben.....	72
Tab. 16: Bestimmte spezifische Oberfläche durch BET, BJH und DFT sowie das Porenvolumen bei dem maximal vermessenen p/p ₀ -Verhältnis und bestimmt durch DFT Kalkulation für die aktivierten sowie aktivierten und mit O ₃ nachbehandelten Proben.....	76
Tab. 17: Zuordnung von Messfähigkeiten und Limitierungen für die Analysemethoden von SFG auf Kohlenstoffmaterialien nach [209>(* korrigiert nach [211]).....	78

Tab. 18: Azidität und thermische Stabilität der spezifischen SFG auf Kohlenstoffmaterialien sowie Zuordnung von Messbereichen für die IR-Spektroskopie und XPS.....	78
Tab. 19: Komplette Ergebnisse der Elementaranalyse von ausgewählten Proben sowie das Verhältnis aus Sauerstoff zu Kohlenstoff (^a berechnet aus Differenz zu 100%, ^b möglicherweise zu hohe Werte durch nicht detektierbare Verunreinigung)	79
Tab. 20: Prozentuale Verteilung der Flächen unter den sechs Gaußfunktionen für die charakteristischen Bindungsenergien des entfalteten C1s-Peaks.....	84
Tab. 21: Prozentuale Verteilung der Flächen für die charakteristischen Bindungsenergien unter den drei Gaußfunktionen des entfalteten O1s-Peaks sowie das Flächenverhältnis des O1s- zum C1s-Peaks (angegebene Bindungsenergien gelten für die unterstrichenen Sauerstoffatome der SFG).....	84
Tab. 22: CNT-Masse bei spezifischen Temperaturen während der TGA in He (10 K min ⁻¹ ; 2,4 l h ⁻¹ He; 5 mg Probe)	86
Tab. 23: Berechnete Fläche unter den Gaußfunktionen der TPD-Profile der detektierten Ionen von CO ₂ und CO bei den entsprechenden Abbautemperaturen der SFG [$\cdot 10^{-9}$ A]	88
Tab. 24: Wertebereich der gemessenen Massen nach den einzelnen Arbeitsschritten der Boehm-Titration für die Charge 2 und daraus bestimmter Fehler bezogen auf die Masse eines Aliquots (*Angabe Hersteller)	94
Tab. 25: Berechneter Fehler und entsprechender Wertebereich der Arbeitsschritte der Boehm-Titration bezogen auf eine typische Volumendifferenz zwischen Probe und der reinen Base ($\Delta V=0,05$ ml von einem 10 ml Aliquot)	94
Tab. 26: Bestimmte spezifische Oberfläche durch BET, BJH und DFT sowie das Porenvolumen bei dem maximal vermessenen p/p ₀ und bestimmt durch DFT für die CTE-Proben	115
Tab. 27: Bestimmte spezifische Oberfläche durch BET, BJH und DFT sowie das Porenvolumen bei dem maximal vermessenen p/p ₀ -Verhältnis und bestimmt durch DFT Kalkulation für die aktivierten sowie aktivierten und mit O ₃ behandelten Proben vor und nach der ODEB	119

7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Postulierter Katalysekreislauf der oxidativen Dehydrierung von Alkanen an Kohlenstoffmaterialien mit chinoiden Gruppen.....	1
Abb. 2: Darstellung einzelner Kohlenstoffallotrope mit Zuordnung der Hybridisierung und der Dimensionalität (3D: dreidimensional Ausbreitung; 2D: quasi zweidimensionale Ausbreitung; 1D: quasi eindimensionale Ausbreitung; 0D: quasi keine Ausbreitung; sp^2 , sp^3 : Hybridisierungszustand).....	4
Abb. 3: Darstellung der hexagonalen, orthorhombischen und rhomboedrischen Kohlenstoffstruktur (Schicht A: schwarz; Schicht B: grau; Schicht C: gestrichelt).....	5
Abb. 4: Darstellung des Pyramidalisierungswinkels (θ_p) und des Abweichungswinkels (Φ) eines bindenden π -Orbitalpaares innerhalb von Graphen und CNTs.....	6
Abb. 5: Darstellung der Vektoren a_1 und a_2 sowie die Aufrollrichtung für die Grenzfälle armchair (rot) und zigzag (blau) an einer Graphenschicht und innerhalb der CNTs.....	7
Abb. 6: Darstellung der Elementarzelle (rot) mit den Atomen 1 und 2 sowie die Brillouin-Zone (blau) mit den Symmetriepunkten Γ , K, K' und M für sp^2 hybridisierte Kohlenstoffmaterialien.....	8
Abb. 7: Frontansicht eines (9,9)-SWCNT mit (A) einer Leerstelle, (B) einer Doppelleerstelle, (C) einem Stone-Thrower-Wales Defekt und (D) einem zusätzlichen Atom (Strukturänderungen rot markiert).....	10
Abb. 8: Umwandlung der Leerstellen zu Ringstrukturen mit geringerer Spannung und weniger freien Bindungen für (A) eine Leerstelle und (B) eine doppelte Leerstelle am Beispiel eines (9,9)-SWCNT.....	11
Abb. 9: Darstellung der physisorbierten und chemisorbierten CNT-Fragmente auf einer CNT-Außenwand sowie die Ablösung durch Deprotonierung der Carboxylgruppen bzw. Spaltung der Estergruppen durch basische Lösung.....	13
Abb. 10: Reaktionsschema der chemischen Aktivierung mit KOH sowie die Darstellung einer möglichen Strukturveränderung eines (9,9)-SWCNT.....	15
Abb. 11: Darstellung der spezifischen SFG an einem Ausschnitt eines sp^2 hybridisierten Kohlenstoffmaterialien und Zuordnung der Gruppen zu bSFG und sSFG.....	16
Abb. 12: Übersicht über den ersten Reaktionsschritt bei der Oxidation mit verschiedenen Oxidationsmitteln an der Wand eines (9,9)-SWCNT.....	17
Abb. 13: Entstehende Rauigkeit der Kohlenstoffoberfläche durch SFG (grau) und Bindungslängen innerhalb der SFG (schwarz).....	18
Abb. 14: Strukturelle Veränderung eines MWCNTs während einer oxidativen Behandlung.....	18
Abb. 15: Reaktionsschema von HNO_3 an einem 5 + 1DB-Defekt eines (9,9)-SWCNT nach [83].....	21
Abb. 16: Reaktionsschema von O_3 an ein C_{60} -Fulleren unter Bildung eines POZ und anschließender Singulettabspaltung zu einem Epoxid.....	22
Abb. 17: Reaktionsschema von O_3 an einer Beispielbindung zwischen C1 und C2 innerhalb eines CNTs (außenstehende C-Atome sind mit der Reststruktur verbunden).....	22

Abb. 18: Profil der Reaktionsenergie für die Bildung von Lactonen und Ketonen durch O_3 an CNTs berechnet in [177]	23
Abb. 19: Profil der Reaktionsenergie für die Bildung von Epoxiden durch O_3 an CNTs (REF A: [118]; REF B: [117]; REF C: [119]).....	23
Abb. 20: Reaktionsschema von $\cdot OH$ an einer Bindung der CNT-Struktur nach [82] und [139]	28
Abb. 21: Reaktionsschema der vicinalen Dihydroxylierung mit OsO_4 an einer Beispielbindung zwischen C1 und C2 innerhalb eines CNTs (außenstehende C-Atome sind mit der Reststruktur verbunden)	28
Abb. 22: Desorptionstemperaturen verschiedener Substanzen an CNTs nach [148].....	30
Abb. 23: Reaktionsschema mit möglichen Nebenprodukten und Reaktionsenthalpien bei der Dehydrierung von Ethylbenzol	31
Abb. 24: Angabe der Ladung einzelner SFG mit der benötigten Energie für die Abstraktion des ersten Wasserstoffatoms (blau) und des zweiten Wasserstoffatoms (rot) bei der oxidativen Dehydrierung von Propan.....	32
Abb. 25: Reaktionsschema der ODEB mit Angabe der Reaktionsenthalpie.....	33
Abb. 26: Postulierter Katalysekreislauf der ODEB an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoffmaterial.....	35
Abb. 27: Übersicht und Einteilung der aktivierten CNT-Proben	38
Abb. 28: Übersicht und Einteilung der oxidierten CNT-Proben.....	39
Abb. 29: Verfahrensfließschema des Laboraufbaus für die Ozonungsversuche (CNT-OW's)	40
Abb. 30: Verfahrensfließschema des Laboraufbaus für die Ozonolyseversuche mit Wasserdampf (CNT-OGW's).....	41
Abb. 31: Schematische Darstellung der ODEB-Laboranlage (Maßstab 1:13).....	44
Abb. 32: (A)Darstellung einiger unbearbeiteter XPS-Spektren im Bereich der C1s-Bande (B) Darstellung der an der x- und y-Achse normalisierten XPS-Spektren im Bereich der C1s-Bande	47
Abb. 33: Mögliche Behandlungsreihenfolge für die CNTs zum Einsatz als Vollkatalysator	50
Abb. 34: Eingesetzte Vermengungsmöglichkeiten sowie Zerkleinerung der Agglomerate von KOH und CNTs für die anschließende Aktivierung der CNTs.....	50
Abb. 35: Visuelle Veränderung der CNT:KOH-Mischung für unterschiedliche Temperaturen während der KOH-Aktivierung	52
Abb. 36: Bildung der $\cdot OH$ innerhalb und außerhalb der CNT-Agglomerate in wässriger Lösung bei den ausgewählten AOPs (von links nach rechts: UV/ H_2O_2 , Fenton-Reaktion, Ozonung).....	54
Abb. 37: Detektierte Menge O_3 im Abgasstrom bei der Generierung der Ozonolyse- und Ozonungsproben bestimmt mittels Ozonanalysator ($45\text{ l h}^{-1} O_2$; $10\text{ g m}^{-3} O_3$).....	55
Abb. 38: Detektierte Menge O_3 im Abgasstrom während der Ozonung in wässriger Lösung (A) in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an NaOH und (B) in Abhängigkeit des pH-Wertes sowie dem Zusatz von CNTs ($45\text{ l h}^{-1} O_2$; $10\text{ g m}^{-3} O_3$)	56
Abb. 39: Mit $KMnO_4$ bestimmte Stoffmenge von H_2O_2 bei der Oxidation der CNTs mit AOP (CNT-UV*: Verwendung unaufgereinigter CNTs, CNT-Fenton*: Zugabe der gesamten Menge H_2O_2 zu Beginn der Reaktion).....	57

Abb. 40: Abbaureaktion von Methylenblau durch $\cdot\text{OH}$ in wässriger Lösung.....	59
Abb. 41: Durch UV-Vis bestimmter Abbau von Methylenblau durch $\cdot\text{OH}$ für ausgewählte AOP (0,1 mmol Methylenblau; 3,2 mol H_2O_2 bzw. $10 \text{ g m}^{-3} \text{ O}_3$ in $45 \text{ l h}^{-1} \text{ O}_2$; 500 ml wässrige Lösung)	59
Abb. 42: Abbaureaktion von Salicylsäure durch $\cdot\text{OH}$ in wässriger Lösung (2,3-DHS: 2,3-Dihydroxysalicylsäure, 2,5-DHS: 2,3-Dihydroxysalicylsäure)	60
Abb. 43: Durch HPLC bestimmter Abbau von Salicylsäure durch $\cdot\text{OH}$ für ausgewählte AOP (1 mmol Salicylsäure; 3,2 mol H_2O_2 bzw. $10 \text{ g m}^{-3} \text{ O}_3$ in $45 \text{ l h}^{-1} \text{ O}_2$; 500 ml wässrige Lösung).....	60
Abb. 44: Darstellung der HPLC-Chromatogramme der Salicylsäurebestimmung vor der Reaktion und während Ozonung bei den pH-Werten 1, 7 und 14 sowie bei pH7 in Gegenwart von 3 mol H_2O_2 nach 15 min Reaktionszeit (0,5 mmol Salicylsäure; $10 \text{ g m}^{-3} \text{ O}_3$ in $45 \text{ l h}^{-1} \text{ O}_2$; 500 ml wässrige Lösung; Retentionszeiten: Salicylsäure 13,8 min; 2,3-Dihydroxy-salicylsäure 9,5 min; 2,5-Dihydroxysalicylsäure 6,6; Catechol 5,3 min).....	61
Abb. 45: TEM-Aufnahmen von (A) pCNTs, (B) pCNTs2, (C) CNT-Fenton, (D) CNT- OW, (E) CNT-O und der (F) CNT-OGW	64
Abb. 46: REM-Aufnahmen der pCNTs (links) und der CNT-OGW2 Probe (rechts).....	64
Abb. 47: TEM-Aufnahmen der CNT2-A750 Probe.....	65
Abb. 48: (A) TEM und (B) EDX-Aufnahme der unaufgereinigten CNT-A750 Probe (weiß: Kohlenstoff, grün: Kalium, blau: Sauerstoff)	65
Abb. 49: REM-Aufnahmen der CNT2-A750 Probe.....	66
Abb. 50: Verfärbung der KOH-Lösung (2M) durch Ablösen von Fragmenten für ausgewählte oxidierte Proben 24 h nach der US-Behandlung (Proben von links nach rechts: CNT-RuIO4; CNT-OGW2; CNT-OGW; CNT-O; CNT-OW; CNT-Fenton; CNT-UV; pCNTs2; pCNTs; Baytubes C150P; Baytubes MIV- 05-185)	66
Abb. 51: Verfärbung der KOH-Lösung (2M) durch Ablösen von Fragmenten für die aktivierten Proben 24h nach der US-Behandlung (von links nach rechts: CNT2- A850; CNT2-A750; CNT2-A650).....	67
Abb. 52: TGA unter Luft für (A) ausgewählte oxidierte CNT-Proben und (B) ausgewählte aktivierte und mit ozonbehandelte aktivierte Proben (10 K min^{-1} ; $1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg Probe)	67
Abb. 53: Temperatur bei 10% Masseverlust (dunkelgrau) und 50% Masseverlust (hellgrau) in der TGA für die oxidierten CNTs (10 K min^{-1} ; $1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg Probe)	68
Abb. 54: Temperatur bei 10% Masseverlust (dunkelgrau) und 50% Masseverlust (hellgrau) in der TGA für die oxidierten CNTs (10 K min^{-1} ; $1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg Probe)	69
Abb. 55: Beispielspektren für die Raman-Spektroskopie für $\lambda=532\text{nm}$ an MWCNTs: (A) gesamtes aufgenommenes Spektrum mit Zuteilung der Banden sowie Angabe des I_D/I_G -Verhältnisses (B) Spektrum erster Ordnung mit Entfaltung des Spektrums der pCNTs (D-, D'- und G-Bande).....	70
Abb. 56: Beispiel-Ramanspektrum für die Fittung der CNT2-O' Wiederholungsmessungen ($\lambda=532\text{nm}$): (A) Fittung der G-, D-, D'-, G-Banden	

ohne Berücksichtigung der D3- und D4-Banden, (B) Fittung der G-, D-, D'-, D3-, D4-Banden	71
Abb. 57: I _D /I _G -Verhältnisse aus den summierten Raman-Spektren für die oxidierten CNTs	73
Abb. 58: I _D /I _G -Verhältnisse aus den summierten Raman-Spektren für die aktivierten CNTs	73
Abb. 59: BET-Oberflächen für die oxidierten CNTs (Entgasen: 2 h bei 350 °C; 5 Punkt-BET)	74
Abb. 60: (A) BJH-Porenoberfläche und (B) Veränderung der Porenoberfläche abhängig vom Porendurchmesser für ausgewählte oxidierte Proben	75
Abb. 61: (A) BJH-Porenoberfläche und (B) Veränderung der Porenoberfläche abhängig vom Porendurchmesser für die aktivierten Proben	76
Abb. 62: Schematische Darstellung der Fragmentierung von MWCNTs durch die Aktivierung mit KOH.....	77
Abb. 63: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil für alle oxidierten CNTs mit Angabe des Wertebereichs der Dreifachbestimmung (2 mg Probe).....	80
Abb. 64: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil für alle aktivierten CNTs mit Angabe des Wertebereichs der Dreifachbestimmung (2 mg Probe).....	81
Abb. 65: (A) Geglättete Ge-ATR-Spektren für ausgewählte CNT-Proben (B) basislinien-korrigierte und geglättete Ge-ATR-Spektren für ausgewählte CNT-Proben.....	82
Abb. 66: XPS-Spektren für ausgewählte Proben: (A) C1s-Bande und (B) O1s-Bande mit beispielhafter Entfaltung für die pCNTs (Kumulativer Impulsfit der Gaußfunktionen hellgrau unterlegt)	83
Abb. 67: TGA unter He für ausgewählte oxidierte CNT-Proben (10 K min ⁻¹ ; 2,4 l h ⁻¹ He; 5 mg Probe)	86
Abb. 68: TPD von CO ₂ und CO der CNT-OGW Proben mit der Darstellung der Gaußfittung nach Figueiredo für (A) CO ₂ und (B) CO (10 K min ⁻¹ ; 2,4 l h ⁻¹ He; 5 mg Probe)	87
Abb. 69: TPD von CO ₂ und CO für CNT-OGW bei einer stufenweisen Aufheizrate sowie TGA (2,4 l h ⁻¹ He; 5 mg Probe).....	88
Abb. 70: TPD von (A) CO ₂ und (B) CO für ausgewählter oxidiertes Proben (10 K min ⁻¹ ; 2,4 l h ⁻¹ He; 5 mg Probe).....	89
Abb. 71: Detektierbare SFGs mit ihrem pK _S -Bereich für die in der Boehm-Titration verwendeten Basen.....	89
Abb. 72: Neutralisationsreaktionen für die eingesetzten Basen an SFG in der Boehm-Titration am Beispiel der jeweils stärksten Base dargestellt an einem Ausschnitt einer CNT-Wand.....	90
Abb. 73: (A) Einfluss des Ausgasen von CO ₂ mit 3 l h ⁻¹ Ar auf die Titrationskurve von 0,1 M NaOH mit 0,1 M HCl (B) Einfluss der Behandlungsdauer der 100 mg CNTs mit 25 ml 0,1 M NaOH bei der Boehm-Titration (1 d, 2 d, 3 d: mit vorheriger Ultraschallbehandlung 15 min; 3 d o.U.: ohne Ultraschallbehandlung)	91
Abb. 74: Einfluss der CNT-Masse auf den Verbrauch an 0,1 M HCl bei der Boehm-Titration (CNT-Behandlung: 25 ml 0,1 M NaOH; 15 min Ultraschall; 3 t Schüttelapparatur; P1-3: Einzelwerte der Dreifachbestimmung).....	91

Abb. 75: Ergebnisse der Boehm-Titration mit Angabe des Wertebereichs für die Dreifachbestimmung für ausgewählte Proben zur Untersuchung der verschiedenen Oxidationsverfahren (A) Charge 1 (B) Charge 2 (C) Charge 3 (CNT-Behandlung: 100 mg CNTs; 25 ml Base; 15 min Ultraschall; 3 t Schüttelapparatur)	92
Abb. 76: Einfluss der CNT-Masse auf den Verbrauch an 0,1 M HCl bei der Boehm-Titration (CNT-Behandlung: 25 ml 0,1 M NaOEt in EtOH, 15 min Ultraschall, 3 t Schüttelapparatur).....	93
Abb. 77: Reaktionsschema der Derivatisierung der Ketogruppe mit Phenylhydrazin dargestellt an einem Teil der CNT-Wand	95
Abb. 78: Reaktionsschema der Derivatisierung der Ketogruppe mit Phenylhydrazin an Acetylbenzoesäure.....	95
Abb. 79: (A) ¹ H-NMR-Spektren der Derivatisierung mit Phenylhydrazin und (B) ¹³ C-NMR-Spektren der Derivatisierung mit Phenylhydrazin (20 mg Substanz; 0,5 ml CDCl ₃ ; 1: Eduktspektrum; 2: Produktspektrum der in H ₂ O durchgeführten Derivatisierung; 3: Produktspektrum der in DCM durchgeführten Derivatisierung)	95
Abb. 80: Durch Elementaranalyse bestimmter Stickstoffanteil für die mit Phenylhydrazin behandelten CNTs (2 mg Probe)	96
Abb. 81: Reaktionsschema der Derivatisierung mit Phenylhydrazin und Ethandithiol an einem mit Ketogruppe gesättigtem 5 + 1DB-Defekt innerhalb einer CNT-Wand	97
Abb. 82: Einteilung der Oxidationsverfahren nach ihrer Fähigkeit CNTs zu oxidieren anhand der hergestellten Proben.....	98
Abb. 83: Zuordnung von CNT-Proben, die einen erhöhten Anteil von spezifischen SFG zeigen.....	101
Abb. 84: Reaktionsschema der Oxidation	103
Abb. 85: Reaktionen von O ₃ und •OH in wässriger Lösung abhängig vom pH-Werten in der Umgebung von CNT-Agglomeraten.....	104
Abb. 86: Erweiterter Reaktionsmechanismus der Ozonolyse an der Bindung C ₁ -C ₂ innerhalb einer CNT-Wand (außenstehende C-Atome sind mit der Reststruktur verbunden).....	105
Abb. 87: (A) GC-Flächen für Ethylbenzol und Styrol sowie der ermittelte Umsatz bei der ODEB für die pCNTs2 bei 450 °C ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O ₂ = 1:1; 1 g pCNTs2) (B) Beispielchromatogramm nach 3h TOS in der ODEB	106
Abb. 88: Katalysekreislauf der ODEB an einer CNT-Außenwand nach der Generierung der aktiven Zentren durch Oxidation.....	106
Abb. 89: Zuordnung der für die ODEB relevanten Strukturen auf den MWCNTs: (A) bSFG fungieren als aktive Zentren (B) Phenole sind reduzierte aktivierte Zentren (C) Defekte und sSFG können als Precursoren für bSFG in der Luftatmosphäre dienen (D) Außenwände der MWCNTs stellen die aktive Phase dar (E) Innenwände sorgen als Matrix für die Stabilität des Katalysators	107
Abb. 90: Vergleich der Umsätze in der ODEB für die pCNTs2 beim Aufheizen und Halten der Temperatur für 1 h unter N ₂ bei 450 °C vor Zugabe des Ethylbenzols (schwarz) und bei einer thermischen Vorbehandlung mit Luft für	

1 h bei 450 °C vor Zugabe des Ethylbenzols (rot)($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}}=0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O ₂ = 1:1; T = 450 °C; 0,5 g pCNTs2).....	107
Abb. 91: Umsatz, Ausbeute und Selektivität in der ODEB für die pCNTs2 bei einer thermischen Vorbehandlung mit Luft für 1h bei 450 °C vor Zugabe des Ethylbenzols ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O ₂ = 1:1; T = 450 °C; 0,5 g pCNTs2).....	108
Abb. 92: Detektierte EB- und ST-Fläche bei der Variation der Reaktionstemperatur in der ODEB ($\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}} = 0,04 \text{ l h}^{-1}$; EB:O ₂ = 1:1; T = 450 °C; 1 g CNT2- HNO ₃).....	109
Abb. 93: Detektierte EB- und ST-Fläche bei der Variation des Volumenstroms in der ODEB: (A) $\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}} = 0,04 \text{ l h}^{-1}$; (B) $\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}}=0,08 \text{ l h}^{-1}$ (EB:O ₂ = 1:1; 1 g CNT-O ₂).....	110
Abb. 94: Detektierte EB- und ST-Fläche bei der Variation des Volumenstroms in der ODEB: (A) $\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}} = 0,04 \text{ l h}^{-1}$; (B) $\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}}=0,08 \text{ l h}^{-1}$ (EB:O ₂ = 1:1; 1 g CNT2-HNO ₃).....	110
Abb. 95: Detektierte EB- und ST-Fläche bei unterschiedlichen Katalysatormassen in der ODEB ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O ₂ = 1:1; T = 450 °C; BP- Fläche = 161; pCNTs2).....	111
Abb. 96: Detektierte EB- und ST-Fläche bei der Variation des EB:O ₂ -Verhältnisses in der ODEB ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}}=0,08 \text{ l h}^{-1}$; T = 450 °C; 1 g CNT2-O ₂).....	112
Abb. 97: Detektierte EB- und ST-Fläche in der ODEB für CNT2-O350-ODEB und CNT2-O450-ODEB ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}}=0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O ₂ = 1:1; 1 g Katalysator).....	112
Abb. 98: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil für die CTE-Proben (2 mg Probe).....	113
Abb. 99: Ergebnisse der Boehm-Titration mit Angabe des Wertebereichs für die Dreifachbestimmung der CTE-Proben (CNT-Behandlung: 100 mg CNTs; 25 ml Base; 15 min Ultraschall; 3 d Horizontalschüttler).....	113
Abb. 100: TPD von (A) CO ₂ und (B) CO der CTE-Proben (10 K min ⁻¹ ; 2,4 l h ⁻¹ He; 5 mg Probe).....	114
Abb. 101: REM-Aufnahme CNT-OGW2-nK Probe.....	115
Abb. 102: (A) BJH-Porenoberfläche und (B) Veränderung der Porenoberfläche abhängig vom Porendurchmesser für die CTE-Proben.....	116
Abb. 103: TEM-Aufnahmen der (A) pCNTs-nK und der (B) CNT-O450-ODEB Probe. 116	
Abb. 104: TGA unter Luft der CTE-Proben (10 K min ⁻¹ ; 1,8 l h ⁻¹ Luft; 5 mg Probe).....	117
Abb. 105: Umsatz der aktivierten CNTs in der ODEB ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}}=0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O ₂ = 1:1; T = 450 °C, 1 g Katalysator).....	117
Abb. 106: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil der aktivierten CNTs vor und nach der ODEB (2 mg Probe).....	118
Abb. 107: Masseverlust der Katalysatoren während der ODEB innerhalb von 15 h TOS 118	
Abb. 108: TGA unter Luft der (A) aktivierten sowie (B) aktiviert und mit O ₃ nachbehandelten Proben vor und nach der ODEB (10 K min ⁻¹ ; 1,8 l h ⁻¹ Luft; 5 mg Probe).....	118

Abb. 109: TPD-Ergebnisse von (A) CO ₂ und (B) CO der CNT2-A750, CNT2-AO750, CNT2-A750-nK; CNT2-AO750-nK Proben (10 K min ⁻¹ ; 2,4 l h ⁻¹ He; 5 mg Probe).....	119
Abb. 110: Umsatz in der ODEB durch die oxidierten CNTs nach 1,5 h TOS bei 450 °C ($\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{EB}}=0,04 \text{ l h}^{-1}$; EB:O ₂ = 1:1; 1 g Katalysator)	120
Abb. 111: Durch die Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffanteil der oxidierten CNTs vor (hellgrau) und nach der ODEB (dunkelgrau) (2 mg Probe).....	121
Abb. 112: Auftragung des Umsatzes gegen die Selektivität für die vermessenen CNT-Proben; pCNTs: schwarz; AOP-Proben: rot; Ozonolyseproben: blau; mit Metalloxiden katalysierte Proben: grün; mit weiteren gasförmigen Oxidationsmitteln oxidierte Proben: türkis	122
Abb. 113: TGA unter Luft bei 450 °C für ausgewählte oxidierte CNTs (1,8 l h ⁻¹ Luft; 5 mg Probe)	122
Abb. 114: Ergebnisse der TPD für ausgewählte Proben nach der ODEB: (A) CO ₂ und (B) CO (10 K min ⁻¹ ; 2,4 l h ⁻¹ He; 5 mg Probe)	123
Abb. 115: Gebildete Ablagerungen in der Laboranlage für die ODEB: an einer unterkühlen Stelle des Reaktors (links) und aus dem Übergang zwischen Anlage und Abgas (rechts).....	124

8 Literaturverzeichnis

- [1] Ozokwelu D., Mukherjee M.; *New Process for Producing Styrene Cuts Costs, Saves Energy, and Reduces Greenhouse Gas Emissions*. New Process Chemistry for Producing Styrene Monomer Saves Energy, Reduces Emissions **2012** [zitiert: 25.03.2016]; http://www1.eere.energy.gov/office_eere/pdfs/exelus_case_study.pdf
- [2] Cavani F., Trifirò F.; *Alternative processes for the production of styrene*. Appl. Catal., A. **1995**; 133 (2): 219.
- [3] Lee E.H.; *Iron Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence of Steam*. Catal. Rev. **1974**; 8 (1): 285.
- [4] Alkhazov T.G., Lisovskii A.E. Safarov M.G., et al.; *Oxidative Dehydrierung von alkyldaromatischen Kohlenwasserstoffen*. Kinet. Catal. **1972**; 13: 509.
- [5] Emig G., Hofmann H.; *Action of zirconium phosphate as a catalyst for the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene*. J. Catal. **1983**; 84 (1): 15.
- [6] Su D.S., Maksimova N., Delgado J.J., et al.; *Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction*. Catal. Today. **2005**; 102–103: 110.
- [7] Akdim B., Kar T., Duan X., et al.; *Density functional theory calculations of ozone adsorption on sidewall single-wall carbon nanotubes with Stone-Wales defects*. Chem. Phys. Lett. **2007**; 445 (4–6): 281.
- [8] Lozano-Castelló D., Calo J.M., Cazorla-Amorós D., et al.; *Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen*. Carbon. **2007**; 45 (13): 2529.
- [9] Liu Y., Shen Z., Yokogawa K.; *Investigation of preparation and structures of activated carbon nanotubes*. Mater. Res. Bull. **2006**; 41 (8): 1503.
- [10] Raymundo-Piñero E., Azaïs P., Cacciaguerra T., et al.; *KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation*. Carbon. **2005**; 43 (4): 786.
- [11] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., et al.; *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon. **1999**; 37 (9): 1379.
- [12] Serp P., Machado B.; *Carbon (Nano)materials for Catalysis*. 1. Auflage: The Royal Society of Chemistry; **2015**.
- [13] Fahy S., Louie S.G., Cohen M.L.; *Pseudopotential total-energy study of the transition from rhombohedral graphite to diamond*. Phys. Rev. B. **1986**; 34 (2): 1191.
- [14] Bai Y., Zhao X., Li T., et al.; *First-principles investigation in the Raman and infrared spectra of sp³ carbon allotropes*. Carbon. **2014**; 78 (70).
- [15] Teobaldi G., Ohnishi H., Tanimura K., et al.; *The effect of van der Waals interactions on the properties of intrinsic defects in graphite*. Carbon. **2010**; 48 (14): 4145.
- [16] Schabel M.C., Martins J.L.; *Energetics of interplanar binding in graphite*. Phys. Rev. B. **1992**; 46 (11): 7185.
- [17] Mackay A.L., Terrones H., Fowler P.W.; *Hypothetical Graphite Structures with Negative Gaussian Curvature [and Discussion]*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. **1993**; 343 (1667): 113.
- [18] Kroto H.W.; *The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70*. Nature. **1987**; 329 (6139): 529.

- [19] Zhang Y.-f., Liu Z.-f.; *Pressure induced reactivity change on the side-wall of a carbon nanotube: A case study on the addition of singlet O₂*. Carbon. **2006**; 44 (5): 928.
- [20] Zhu X.Y., Lee S.M., Lee Y.H., et al.; *Adsorption and Desorption of an O₂ Molecule on Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **2000**; 85 (13): 2757.
- [21] Srivastava D., Brenner D.W., Schall J.D., et al.; *Predictions of Enhanced Chemical Reactivity at Regions of Local Conformational Strain on Carbon Nanotubes: Kinky Chemistry*. J. Phys. Chem. B. **1999**; 103 (21): 4330.
- [22] Delzeit L., Nguyen C.V., Chen B., et al.; *Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using Multilayered Metal Catalysts*. J. Phys. Chem. B. **2002**; 106 (22): 5629.
- [23] Kumar M., Ando Y.; *Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production*. J. Nanosci. Nanotechnol. **2010**; 10 (6): 3739.
- [24] Singh D.K., Iyer P.K., Giri P.K.; *Diameter dependence of oxidative stability in multiwalled carbon nanotubes: Role of defects and effect of vacuum annealing*. J. Appl. Phys. **2010**; 108 (8): 084313.
- [25] Smith B.W., Luzzi D.E.; *Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes*. J. Appl. Phys. **2001**; 90 (7): 3509.
- [26] Girifalco L.A., Hodak M., Lee R.S.; *Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential*. Phys. Rev. B. **2000**; 62 (19): 13104.
- [27] Hong S., Myung S.; *Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility*. Nat. Nanotechnol. **2007**; 2 (4): 207.
- [28] Li Z., Wang C.-Y., Ke S.-H., et al.; *First-principles study for transport properties of defective carbon nanotubes with oxygen adsorption*. Eur. Phys. J. B. **2009**; 69 (3): 375.
- [29] Liu X., Frank B., Zhang W., et al.; *Carbon-Catalyzed Oxidative Dehydrogenation of n-Butane: Selective Site Formation during sp³-to-sp² Lattice Rearrangement*. Angew. Chem. Int. Ed. **2011**; 50 (14): 3318.
- [30] Lauss H.-D., Steffens W.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1. Auflage: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; **2000**.
- [31] Silva I.F., Vital J., Ramos A.M., et al.; *Oxydehydrogenation of cyclohexanol over carbon catalysts*. Carbon. **1998**; 36 (7–8): 1159.
- [32] Fan Y., Goldsmith B.R., Collins P.G.; *Identifying and counting point defects in carbon nanotubes*. Nat. Mater. **2005**; 4 (12): 906.
- [33] Collins P.G.; *Defects and Disorder in Carbon Nanotubes*. Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: Frontiers and Advances; Oxford: Oxford Univ. Press **2009**.
- [34] Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A., et al.; *Direct evidence for atomic defects in graphene layers*. Nature. **2004**; 430 (7002): 870.
- [35] Quinlan R.A., Cai M., Outlaw R.A., et al.; *Investigation of defects generated in vertically oriented graphene*. Carbon. **2013**; 64: 92.
- [36] Mortazavi B., Ahzi S.; *Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: A molecular dynamics study*. Carbon. **2013**; 63: 460.

- [37] Khare R., Mielke S.L., Paci J.T., et al.; *Coupled quantum mechanical/molecular mechanical modeling of the fracture of defective carbon nanotubes and graphene sheets*. Phys. Rev. B. **2007**; 75 (7): 075412.
- [38] Yakobson B.I., Samsonidze G., Samsonidze G.G.; *Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes*. Carbon. **2000**; 38 (11–12): 1675.
- [39] Zhou L.G., Shi S.-Q.; *Formation energy of Stone–Wales defects in carbon nanotubes*. Appl. Phys. Lett. **2003**; 83 (6): 1222.
- [40] Chen L., Hu H., Ouyang Y., et al.; *Atomic chemisorption on graphene with Stone–Thrower–Wales defects*. Carbon. **2011**; 49 (10): 3356.
- [41] Dumitrica T., Hua M., Yakobson B.I.; *Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **2006**; 103 (16): 6105.
- [42] Krasheninnikov A.V., Lehtinen P.O., Foster A.S., et al.; *Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes*. Chem. Phys. Lett. **2006**; 418 (1–3): 132.
- [43] Telling R.H., Ewels C.P., El-Barbary A.A., et al.; *Wigner defects bridge the graphite gap*. Nat. Mater. **2003**; 2 (5): 333.
- [44] Thrower P.A., Mayer R.M.; *Point defects and self-diffusion in graphite*. Phys. Status Solidi A. **1978**; 47 (1): 11.
- [45] Wang B., Puzyrev Y., Pantelides S.T.; *Strain enhanced defect reactivity at grain boundaries in polycrystalline graphene*. Carbon. **2011**; 49 (12): 3983.
- [46] Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Nordlund K.; *Energetics, structure, and long-range interaction of vacancy-type defects in carbon nanotubes: Atomistic simulations*. Phys. Rev. B. **2006**; 74 (24): 245420.
- [47] Suzuki S., Kobayashi Y.; *Diameter dependence of low-energy electron and photon irradiation damage in single-walled carbon nanotubes*. Chem. Phys. Lett. **2006**; 430 (4–6): 370.
- [48] Berber S., Oshiyama A.; *Reconstruction of mono-vacancies in carbon nanotubes: Atomic relaxation vs. spin polarization*. Physica B. **2006**; 376–377: 272.
- [49] Suzuki S., Kobayashi Y.; *Healing of Low-Energy Irradiation-Induced Defects in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature*. J. Phys. Chem. C. **2007**; 111 (12): 4524.
- [50] Lee S.M., Lee Y.H., Hwang Y.G., et al.; *Defect-Induced Oxidation of Graphite*. Phys. Rev. Lett. **1999**; 82 (1): 217.
- [51] Park M., Kim B.-H., Kim S., et al.; *Improved binding between copper and carbon nanotubes in a composite using oxygen-containing functional groups*. Carbon. **2011**; 49 (3): 811.
- [52] Ewels C.P., Telling R.H., El-Barbary A.A., et al.; *Metastable Frenkel Pair Defect in Graphite: Source of Wigner Energy?* Phys. Rev. B. **2003**; 91 (2): 025505.
- [53] Robertson A.W., Lee G.-D., He K., et al.; *Stability and Dynamics of the Tetravacancy in Graphene*. Nano Lett. **2014**; 14 (3): 1634.
- [54] Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Kaiser U., et al.; *From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon*. Phys. Rev. Lett. **2011**; 106 (10): 105505.
- [55] Trevethan T., Latham C.D., Heggie M.I., et al.; *Interlayer vacancy diffusion and coalescence in graphite*. Phys. Rev. B. **2014**; 90 (17): 174108.

- [56] Behler K., Osswald S., Ye H., et al.; *Effect of Thermal Treatment on the Structure of Multi-walled Carbon Nanotubes*. J. Nanopart. Res. **2006**; 8 (5): 615.
- [57] Krasheninnikov A.V., Nordlund K., Lehtinen P.O., et al.; *Adsorption and migration of carbon adatoms on zigzag carbon nanotubes*. Carbon. **2004**; 42 (5–6): 1021.
- [58] Yanjie G., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., et al.; *The diffusion of carbon atoms inside carbon nanotubes*. New Journal of Physics. **2008**; 10 (2): 023022.
- [59] Liu L.V., Tian W.Q., Wang Y.A.; *Ozonization at the Vacancy Defect Site of the Single-Walled Carbon Nanotube*. J. Phys. Chem. B. **2006**; 110 (26): 13037.
- [60] Singh A.K., Hou X.-m., Chou K.-C.; *The oxidation kinetics of multi-walled carbon nanotubes*. Corros. Sci. **2010**; 52 (5): 1771.
- [61] Li Y., Li H., Petz A., et al.; *Reducing structural defects and improving homogeneity of nitric acid treated multi-walled carbon nanotubes*. Carbon. **2015**; 93: 515.
- [62] Wang Z., Shirley M.D., Meikle S.T., et al.; *The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions*. Carbon. **2009**; 47 (1): 73.
- [63] Hanelt S., Orts-Gil G., Friedrich J.F., et al.; *Differentiation and quantification of surface acidities on MWCNTs by indirect potentiometric titration*. Carbon. **2011**; 49 (9): 2978.
- [64] Otowa T., Nojima Y., Miyazaki T.; *Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification*. Carbon. **1997**; 35 (9): 1315.
- [65] Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A.; *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism*. Carbon. **2003**; 41 (2): 267.
- [66] Rio S., Faur-Brasquet C., Coq L.L., et al.; *Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation—application to air and water treatments*. Chemosphere. **2005**; 58 (4): 423.
- [67] Benaddi H., Legras D., Rouzaud J.N., et al.; *Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid*. Carbon. **1998**; 36 (3): 306.
- [68] Wang J., Kaskel S.; *KOH activation of carbon-based materials for energy storage*. J. Mater. Chem. **2012**; 22 (45): 23710.
- [69] Raymundo-Piñero E., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., et al.; *High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation*. Carbon. **2002**; 40 (9): 1614.
- [70] Maciá-Agulló J.A., Moore B.C., Cazorla-Amorós D., et al.; *Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation*. Carbon. **2004**; 42 (7): 1367.
- [71] Ahmadvpour A., Do D.D.; *The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation*. Carbon. **1996**; 34 (4): 471.
- [72] Frackowiak E., Delpeux S., Jurewicz K., et al.; *Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation*. Chem. Phys. Lett. **2002**; 361 (1–2): 35.
- [73] Chunlan L., Shaoping X., Yixiong G., et al.; *Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH*. Carbon. **2005**; 43 (11): 2295.
- [74] Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., et al.; *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH*. Carbon. **2001**; 39 (5): 741.

- [75] Yu F., Wu Y., Ma J.; *Influence of the pore structure and surface chemistry on adsorption of ethylbenzene and xylene isomers by KOH-activated multi-walled carbon nanotubes*. J. Hazard. Mater. **2012**; 237–238: 102.
- [76] Choi M., Ryoo R.; *Mesoporous carbons with KOH activated framework and their hydrogen adsorption*. J. Mater. Chem. **2007**; 17 (39): 4204.
- [77] Xu B., Wu F., Su Y., et al.; *Competitive effect of KOH activation on the electrochemical performances of carbon nanotubes for EDLC: Balance between porosity and conductivity*. Electrochim. Acta. **2008**; 53 (26): 7730.
- [78] Chae H.K., Siberio-Perez D.Y., Kim J., et al.; *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. Nature. **2004**; 427 (6974): 523.
- [79] Jurewicz K., Babel K., Pietrzak R., et al.; *Capacitance properties of multi-walled carbon nanotubes modified by activation and ammoxidation*. Carbon. **2006**; 44 (12): 2368.
- [80] Pérez-Mendoza M., Schumacher C., Suárez-García F., et al.; *Analysis of the microporous texture of a glassy carbon by adsorption measurements and Monte Carlo simulation. Evolution with chemical and physical activation*. Carbon. **2006**; 44 (4): 638.
- [81] Ros A., Lillo-Ródenas M.A., Fuente E., et al.; *High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors*. Chemosphere. **2006**; 65 (1): 132.
- [82] Li W., Bai Y., Zhang Y., et al.; *Effect of hydroxyl radical on the structure of multi-walled carbon nanotubes*. Synth. Met. **2005**; 155 (3): 509.
- [83] Gerber I., Oubenali M., Bacsá R., et al.; *Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement*. Chem. Eur. J. **2011**; 17 (41): 11467.
- [84] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.; *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*. Catal. Today. **2010**; 150 (1–2): 2.
- [85] Zheng Q., Geng Y., Wang S., et al.; *Effects of functional groups on the mechanical and wrinkling properties of graphene sheets*. Carbon. **2010**; 48 (15): 4315.
- [86] Adhikari U., Scheiner S., Roy A.K., et al.; *Do phenolic and carboxylic groups coexist at the tips of oxidized single-wall carbon nanotubes (o-SWNTs)?* Carbon. **2014**; 73: 194.
- [87] Nguyen V.T., Horikawa T., Do D.D., et al.; *Water as a potential molecular probe for functional groups on carbon surfaces*. Carbon. **2014**; 67: 72.
- [88] Fallah A., Nakayama Y.; *Effect of gas phase oxidation on the structure and intertube adhesion force of a brush-like assembly of carbon nanotubes*. Carbon. **2012**; 50 (5): 1879.
- [89] Xu T., Yang J., Liu J., et al.; *Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma*. Appl. Surf. Sci. **2007**; 253 (22): 8945.
- [90] Chiang Y.-C., Lin W.-H., Chang Y.-C.; *The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation*. Appl. Surf. Sci. **2011**; 257 (6): 2401.
- [91] Lachman N., Sui X., Bendikov T., et al.; *Electronic and mechanical degradation of oxidized CNTs*. Carbon. **2012**; 50 (5): 1734.
- [92] Zhou W., Sasaki S., Kawasaki A.; *Effective control of nanodefects in multiwalled carbon nanotubes by acid treatment*. Carbon. **2014**; 78: 121.

- [93] Solhy A., Machado B.F., Beausoleil J., et al.; *MWCNT activation and its influence on the catalytic performance of Pt/MWCNT catalysts for selective hydrogenation*. Carbon. **2008**; 46 (9): 1194.
- [94] Grujicic M., Cao G., Rao A.M., et al.; *UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes*. Appl. Surf. Sci. **2003**; 214 (1–4): 289.
- [95] Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., et al.; *Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology*. Appl. Surf. Sci. **2012**; 258 (17): 6272.
- [96] Mohammad Raei Nayini M., Bastani S., Ranjbar Z.; *Synthesis and characterization of functionalized carbon nanotubes with different wetting behaviors and their influence on the wetting properties of carbon nanotubes/polymethylmethacrylate coatings*. Prog. Org. Coat. **2014**; 77 (6): 1007.
- [97] Likodimos V., Steriotis T.A., Papageorgiou S.K., et al.; *Controlled surface functionalization of multiwall carbon nanotubes by HNO₃ hydrothermal oxidation*. Carbon. **2014**; 69: 311.
- [98] Marques R.R.N., Machado B.F., Faria J.L., et al.; *Controlled generation of oxygen functionalities on the surface of Single-Walled Carbon Nanotubes by HNO₃ hydrothermal oxidation*. Carbon. **2010**; 48 (5): 1515.
- [99] Shin Y.-R., Jeon I.-Y., Baek J.-B.; *Stability of multi-walled carbon nanotubes in commonly used acidic media*. Carbon. **2012**; 50 (4): 1465.
- [100] Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E., et al.; *Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments*. Carbon. **2011**; 49 (1): 24.
- [101] Collins J., Ngo T., Qu D., et al.; *Spectroscopic investigations of sequential nitric acid treatments on granulated activated carbon: Effects of surface oxygen groups on π density*. Carbon. **2013**; 57: 174.
- [102] Yue L., Li W., Sun F., et al.; *Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery*. Carbon. **2010**; 48 (11): 3079.
- [103] Saleh T.A.; *The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄*. Appl. Surf. Sci. **2011**; 257 (17): 7746.
- [104] Yang C.-M., Park J.S., An K.H., et al.; *Selective Removal of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes with Small Diameters by Using Nitric and Sulfuric Acids*. J. Phys. Chem. B. **2005**; 109 (41): 19242.
- [105] Kanai Y., Khalap V.R., Collins P.G., et al.; *Atomistic Oxidation Mechanism of a Carbon Nanotube in Nitric Acid*. Phys. Rev. Lett. **2010**; 104 (6): 066401.
- [106] Kitamura H., Sekido M., Takeuchi H., et al.; *The method for surface functionalization of single-walled carbon nanotubes with fuming nitric acid*. Carbon. **2011**; 49 (12): 3851.
- [107] Criegee R.; *Die Ozonolyse*. Chem. unserer Zeit. **1973**; 7 (3): 75.
- [108] Banerjee S., Wong S.S.; *Rational Sidewall Functionalization and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Solution-Phase Ozonolysis*. J. Phys. Chem. B. **2002**; 106 (47): 12144.
- [109] Mawhinney D.B., Naumenko V., Kuznetsova A., et al.; *Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K*. J. Am. Chem. Soc. **2000**; 122 (10): 2383.

- [110] Hemraj-Benny T., Bandosz T.J., Wong S.S.; *Effect of ozonolysis on the pore structure, surface chemistry, and bundling of single-walled carbon nanotubes*. J. Colloid Interface Sci. **2008**; 317 (2): 375.
- [111] Heymann D., Bachilo S.M., Weisman R.B., et al.; *C₆₀O₃, a Fullerene Ozonide: Synthesis and Dissociation to C₆₀O and O₂*. J. Am. Chem. Soc. **2000**; 122 (46): 11473.
- [112] Sabirov D.S., Khursan S.L., Bulgakov R.G.; *Ozone addition to C₆₀ and C₇₀ fullerenes: A DFT study*. J. Mol. Graphics Modell. **2008**; 27 (2): 124.
- [113] Malhotra R., Kumar S., Satyam A.; *Ozonolysis of [60]fullerene*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**; (11): 1339.
- [114] Bulgakov R.G., Sabirov D.S., Dzhemilev U.M.; *Oxidation of fullerenes with ozone*. Russ. Chem. Bull. **2013**; 62 (2): 304.
- [115] Picozzi S., Santucci S., Lozzi L., et al.; *Ozone adsorption on carbon nanotubes: Ab initio calculations and experiments*. J. Vac. Sci. Technol., A. **2004**; 22 (4): 1466.
- [116] Yim W.L., Liu Z.F.; *A reexamination of the chemisorption and desorption of ozone on the exterior of a (5,5) single-walled carbon nanotube*. Chem. Phys. Lett. **2004**; 398 (4–6): 297.
- [117] Yim W.-L., Johnson J.K.; *Ozone Oxidation of Single Walled Carbon Nanotubes from Density Functional Theory*. J. Phys. Chem. C. **2009**; 113 (41): 17636.
- [118] Lu X., Zhang L., Xu X., et al.; *Can the Sidewalls of Single-Wall Carbon Nanotubes Be Ozonized?* J. Phys. Chem. B. **2002**; 106 (9): 2136.
- [119] Lu X., Chen Z., Schleyer P.v.R.; *Are Stone–Wales Defect Sites Always More Reactive Than Perfect Sites in the Sidewalls of Single-Wall Carbon Nanotubes?* J. Am. Chem. Soc. **2005**; 127 (1): 20.
- [120] Dag S., Gülseren O., Yildirim T., et al.; *Oxygenation of carbon nanotubes: Atomic structure, energetics, and electronic structure*. Phys. Rev. B. **2003**; 67 (16): 165424.
- [121] Zhou J.-H., Sui Z.-J., Zhu J., et al.; *Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR*. Carbon. **2007**; 45 (4): 785.
- [122] Jhi S.-H., Louie S.G., Cohen M.L.; *Electronic Properties of Oxidized Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **2000**; 85 (8): 1710.
- [123] Chan S.-P., Chen G., Gong X.G., et al.; *Oxidation of Carbon Nanotubes by Singlet O₂*. Phys. Rev. B. **2003**; 67 (8): 086403.
- [124] Zhang Y.-f., Liu Z.-f.; *Oxidation of Zigzag Carbon Nanotubes by Singlet O₂: Dependence on the Tube Diameter and the Electronic Structure*. J. Phys. Chem. B. **2004**; 108 (31): 11435.
- [125] Allouche A., Ferro Y.; *Dissociative adsorption of small molecules at vacancies on the graphite (0 0 0 1) surface*. Carbon. **2006**; 44 (15): 3320.
- [126] Fan C., Li W., Li X., et al.; *Efficient photo-assisted Fenton oxidation treatment of multi-walled carbon nanotubes*. Chin. Sci. Bull. **2007**; 52 (15): 2054.
- [127] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., et al.; *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\cdot/\text{O}^-$) in Aqueous Solution*. J. Phys. Chem. Ref. Data. **1988**; 17 (2): 513.
- [128] Czech B., Oleszczuk P., Wiącek A.; *Advanced oxidation (H₂O₂ and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution*. Environ. Pollut. **2015**; 200: 161.

- [129] Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q.; *Photochemical Transformation of Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes: Role of Reactive Oxygen Species*. Environ. Sci. Technol. **2013**; 47 (24): 14080.
- [130] Ribeiro R.S., Silva A.M.T., Figueiredo J.L., et al.; *The influence of structure and surface chemistry of carbon materials on the decomposition of hydrogen peroxide*. Carbon. **2013**; 62: 97.
- [131] Voitko K.V., Whitby R.L.D., Gun'ko V.M., et al.; *Morphological and chemical features of nano and macroscale carbons affecting hydrogen peroxide decomposition in aqueous media*. J. Colloid Interface Sci. **2011**; 361 (1): 129.
- [132] Du Y., Zhou M., Lei L.; *Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system*. Water Res. **2007**; 41 (5): 1121.
- [133] Lloyd R.V., Hanna P.M., Mason R.P.; *The Origin of the Hydroxyl Radical Oxygen in the Fenton Reaction*. Free Radical Biol. Med. **1997**; 22 (5): 885.
- [134] Maezono T., Tokumura M., Sekine M., et al.; *Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II*. Chemosphere. **2011**; 82 (10): 1422.
- [135] Buehler R.E., Staehelin J., Hoigne J.; *Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. I. Perhydroxyl (HO₂)/hyperoxide (O₂⁻) and HO₃/O₃⁻ as intermediates*. J. Phys. Chem. **1984**; 88 (12): 2560.
- [136] Staehelin J., Hoigne J.; *Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide*. Environ. Sci. Technol. **1982**; 16 (10): 676.
- [137] Li M., Boggs M., Beebe T.P., et al.; *Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound*. Carbon. **2008**; 46 (3): 466.
- [138] Zhang S., Wang D., Zhang S., et al.; *Ozonation and Carbon-assisted Ozonation of Methylene Blue as Model Compound: Effect of Solution pH*. Procedia Environ. Sci. **2013**; 18: 493.
- [139] Zhang X., Lei L., Xia B., et al.; *Oxidization of carbon nanotubes through hydroxyl radical induced by pulsed O₂ plasma and its application for O₂ reduction in electro-Fenton*. Electrochim. Acta. **2009**; 54 (10): 2810.
- [140] Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T.A., et al.; *Regiochemistry of the bisosmylation of fullerene C₆₀: ortho, meta, and para in three dimensions*. J. Am. Chem. Soc. **1992**; 114 (20): 7954.
- [141] Banerjee S., Wong S.S.; *Selective Metallic Tube Reactivity in the Solution-Phase Osmylation of Single-Walled Carbon Nanotubes*. J. Am. Chem. Soc. **2004**; 126 (7): 2073.
- [142] Lu X., Tian F., Feng Y., et al.; *Sidewall Oxidation and Complexation of Carbon Nanotubes by Base-Catalyzed Cycloaddition of Transition Metal Oxide: A Theoretical Prediction*. Nano Lett. **2002**; 2 (11): 1325.
- [143] Frunzke J., Loschen C., Frenking G.; *Why Are Olefins Oxidized by RuO₄ under Cleavage of the Carbon–Carbon Bond whereas Oxidation by OsO₄ Yields cis-Diols?* J. Am. Chem. Soc. **2004**; 126 (11): 3642.
- [144] Ellison M.D., Good A.P., Kinnaman C.S., et al.; *Interaction of Water with Single-Walled Carbon Nanotubes: Reaction and Adsorption*. J. Phys. Chem. B. **2005**; 109 (21): 10640.

- [145] Ionescu R., Espinosa E.H., Sotter E., et al.; *Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers*. Sens. Actuators, B. **2006**; 113 (1): 36.
- [146] Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A.; *Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations*. Carbon. **2005**; 43 (8): 1758.
- [147] Cuervo M.R., Asedegbega-Nieto E., Díaz E., et al.; *Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups*. Carbon. **2008**; 46 (15): 2096.
- [148] Ulbricht H., Zacharia R., Cindir N., et al.; *Thermal desorption of gases and solvents from graphite and carbon nanotube surfaces*. Carbon. **2006**; 44 (14): 2931.
- [149] Almazán-Almazán M.C., Pérez-Mendoza M., Domingo-García M., et al.; *The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage*. Carbon. **2007**; 45 (9): 1777.
- [150] Dulamiță N., Măicăneanu A., Sayle D.C., et al.; *Ethylbenzene dehydrogenation on Fe₂O₃-Cr₂O₃-K₂CO₃ catalysts promoted with transitional metal oxides*. Appl. Catal., A. **2005**; 287 (1): 9.
- [151] Schlögl R.; *Heterogene Katalysatoren – fundamental betrachtet*. Angew. Chem. **2015**; 127 (11): 3531.
- [152] Muhler M., Schütze J., Wesemann M., et al.; *The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: I. Solid-state chemistry and bulk characterization*. J. Catal. **1990**; 126 (2): 339.
- [153] Mao S., Li B., Su D.; *The first principles studies on the reaction pathway of the oxidative dehydrogenation of ethane on the undoped and doped carbon catalyst*. J. Mater. Chem. A. **2014**; 2 (15): 5287.
- [154] Chen K., Bell A.T., Iglesia E.; *Kinetics and Mechanism of Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium, Molybdenum, and Tungsten Oxides*. J. Phys. Chem. B. **2000**; 104 (6): 1292.
- [155] Tang S., Cao Z.; *Site-dependent catalytic activity of graphene oxides towards oxidative dehydrogenation of propane*. Phys. Chem. Chem. Phys. **2012**; 14 (48): 16558.
- [156] Khavryuchenko O.V., Frank B., Trunschke A., et al.; *Quantum-Chemical Investigation of Hydrocarbon Oxidative Dehydrogenation over Spin-Active Carbon Catalyst Clusters*. J. Phys. Chem. C. **2013**; 117 (12): 6225.
- [157] Du Y., Li Z., Fan K.; *Tuning the catalytic performance of carbon nanotubes by tuning the conjugation between the π orbitals of carbon nanotubes and the active oxygenic functional groups*. Chin. J. Catal. **2013**; 34 (7): 1291.
- [158] Zhang J., Liu X., Blume R., et al.; *Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane*. Science. **2008**; 322 (5898): 73.
- [159] Schwartz V., Xie H., Meyer Iii H.M., et al.; *Oxidative dehydrogenation of isobutane on phosphorous-modified graphitic mesoporous carbon*. Carbon. **2011**; 49 (2).
- [160] Frank B., Zhang J., Blume R., et al.; *Heteroatoms Increase the Selectivity in Oxidative Dehydrogenation Reactions on Nanocarbons*. Angew. Chem. Int. Ed. **2009**; 48 (37): 6913.

- [161] Rinaldi A., Zhang J., Frank B., et al.; *Oxidative Purification of Carbon Nanotubes and Its Impact on Catalytic Performance in Oxidative Dehydrogenation Reactions*. ChemSusChem. **2010**; 3 (2): 254.
- [162] Irún O., Sadosche S.A., Lasobras J., et al.; *Catalysts for the production of styrene from ethylbenzene: Redox and deactivation study*. Catal. Today. **2013**; 203: 53.
- [163] Su D., Maksimova N.I., Mestl G., et al.; *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over ultra-dispersed diamond and onion-like carbon*. Carbon. **2007**; 45 (11): 2145.
- [164] Xu J., Xue B., Liu Y.-M., et al.; *Mesostructured Ni-doped ceria as an efficient catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Appl. Catal., A. **2011**; 405 (1–2): 142.
- [165] Fan H., Feng J., Li X., et al.; *Ethylbenzene dehydrogenation to styrene with CO₂ over V₂O₅(001): A periodic density functional theory study*. Chem. Eng. Sci. **2015**; 135: 403.
- [166] Schraut A., Emig G., Hofmann H.; *Kinetic investigations of the oxydehydrogenation of ethylbenzene*. J. Catal. **1988**; 112 (1): 221.
- [167] Geisler S., Vauthey I., Farusseng D., et al.; *Advances in catalyst development for oxidative ethylbenzene dehydrogenation*. Catal. Today. **2003**; 81 (3): 413.
- [168] Nederlof C., Zarubina V., Melián-Cabrera I.V., et al.; *Application of staged O₂ feeding in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Al₂O₃ and P₂O₅/SiO₂ catalysts*. Appl. Catal., A. **2014**; 476: 204.
- [169] Maximova N.; *Partialdehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an Kohlenstoffmaterialien*. Technische Universität Berlin, Dr. Ing. Dissertation, **2002**.
- [170] Zhao T.-J., Sun W.-Z., Gu X.-Y., et al.; *Rational design of the carbon nanofiber catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Appl. Catal., A. **2007**; 323: 135.
- [171] Pereira M.F.R., Figueiredo J.L., Órfão J.J.M., et al.; *Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Carbon. **2004**; 42 (14): 2807.
- [172] Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L.; *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts: 3. Catalyst deactivation*. Appl. Catal., A. **2001**; 218 (1–2): 307.
- [173] Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L.; *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon fibers*. Carbon. **2002**; 40 (13): 2393.
- [174] Keller N., Maksimova N.I., Roddatis V.V., et al.; *Zwiebelförmige Kohlenstoffe als Katalysatoren in der Styrolsynthese durch oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol*. Angew. Chem. **2002**; 114 (11): 1962.
- [175] Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L.; *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups*. Appl. Catal., A. **1999**; 184 (1): 153.
- [176] Maciá-Agulló J.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., et al.; *Oxygen functional groups involved in the styrene production reaction detected by quasi in situ XPS*. Catal. Today. **2005**; 102–103 (102).
- [177] Chen D., Holmen A., Sui Z., et al.; *Carbon mediated catalysis: A review on oxidative dehydrogenation*. Chin. J. Catal. **2014**; 35 (6): 824.

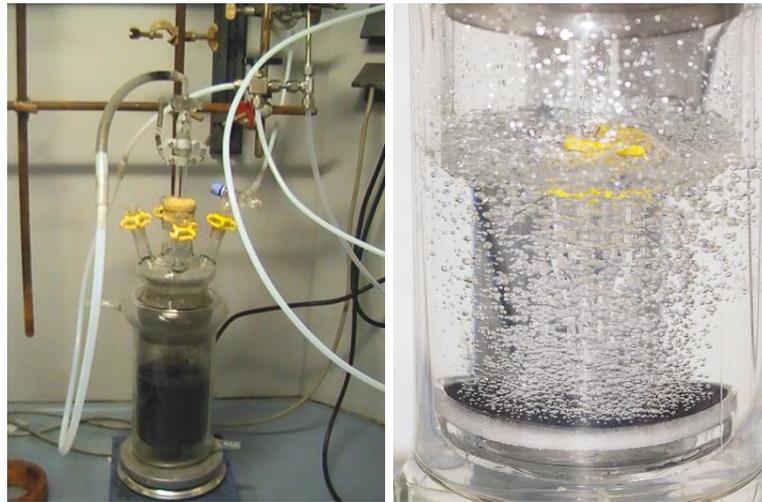
- [178] Peter Stephan K.S., Karl Stephan, Franz Mayinger; *Thermodynamik Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*. 18. Auflage: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; **2009**.
- [179] Ling X., Wei Y., Zou L., et al.; *The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes*. Appl. Surf. Sci. **2013**; 276: 159.
- [180] Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., et al.; *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon. **2008**; 46 (6): 833.
- [181] Zhang Z., Pfefferle L., Haller G.L.; *Comparing characterization of functionalized multi-walled carbon nanotubes by potentiometric proton titration, NEXAFS, and XPS*. Chin. J. Catal. **2014**; 35 (6): 856.
- [182] Salokhiddinov K.I., Byteva I.M., Gurinovich G.P.; *Lifetime of singlet oxygen in various solvents*. J. Appl. Spectrosc. **1981**; 34 (5): 561.
- [183] Peng K., Liu L.-Q., Li H., et al.; *Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture*. Carbon. **2011**; 49 (1): 70.
- [184] Rice R.G., Netzer A.; *Handbook of ozone technology and applications*. 1. Auflage: Butterworth-Heinemann; **1982**.
- [185] Rasheed A., Howe J.Y., Dadmun M.D., et al.; *The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents*. Carbon. **2007**; 45 (5): 1072.
- [186] Ahumada E., Lizama H., Orellana F., et al.; *Catalytic oxidation of Fe(II) by activated carbon in the presence of oxygen.: Effect of the surface oxidation degree on the catalytic activity*. Carbon. **2002**; 40 (15): 2827.
- [187] Arrojo S., Nerín C., Benito Y.; *Application of salicylic acid dosimetry to evaluate hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation process*. Ultrason. Sonochem. **2007**; 14 (3): 343.
- [188] Houas A., Lachheb H., Ksibi M., et al.; *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*. Appl. Catal., B. **2001**; 31 (2): 145.
- [189] Alpert S.M., Knappe D.R.U., Ducoste J.J.; *Modeling the UV/hydrogen peroxide advanced oxidation process using computational fluid dynamics*. Water Res. **2010**; 44 (6): 1797.
- [190] Amin L.P., Gogate P.R., Burgess A.E., et al.; *Optimization of a hydrodynamic cavitation reactor using salicylic acid dosimetry*. Chem. Eng. J. **2010**; 156 (1): 165.
- [191] Rinzler A.G., Liu J., Dai H., et al.; *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization*. Appl. Phys. A. **1998**; 67 (1): 29.
- [192] Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., et al.; *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*. Carbon. **2005**; 43 (8): 1731.
- [193] Ferrari A.C., Robertson J.; *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Phys. Rev. B. **2000**; 61 (20): 14095.
- [194] Ferrari A.C., Basko D.M.; *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nat. Nanotechnol. **2013**; 8 (4): 235.
- [195] Jorio A., Pimenta M.A., Filho A.G.S., et al.; *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*. New J. Phys. **2003**; 5 (1): 139.
- [196] Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L.; *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*. Chem. Mater. **1990**; 2 (5): 557.

- [197] Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., et al.; *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Phys. Chem. Chem. Phys. **2007**; 9 (11): 1276.
- [198] Li L., Chang T., Li G.; *Strain dependent G-band mode frequency of single-walled carbon nanotubes*. Carbon. **2011**; 49 (13): 4412.
- [199] Park J.S., Reina A., Saito R., et al.; *G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene*. Carbon. **2009**; 47 (5): 1303.
- [200] Ferrari A.C.; *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Commun. **2007**; 143 (1–2): 47.
- [201] Luo Z., Cong C., Zhang J., et al.; *The origin of sub-bands in the Raman D-band of graphene*. Carbon. **2012**; 50 (11): 4252.
- [202] Popov V.N.; *Two-phonon Raman bands of bilayer graphene: Revisited*. Carbon. **2015**; 91: 436.
- [203] Cançado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., et al.; *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies*. Nano Lett. **2011**; 11 (8): 3190.
- [204] Chakrapani N., Curran S., Wei B., et al.; *Spectral fingerprinting of structural defects in plasma-treated carbon nanotubes*. J. Mater. Res. **2003**; 18 (10): 2515.
- [205] Toebes M.L., van Heeswijk J.M.P., Bitter J.H., et al.; *The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers*. Carbon. **2004**; 42 (2): 307.
- [206] Gorgulho H.F., Mesquita J.P., Gonçalves F., et al.; *Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption*. Carbon. **2008**; 46 (12): 1544.
- [207] Landers J., Gor G.Y., Neimark A.V.; *Density functional theory methods for characterization of porous materials*. Colloids Surf., A. **2013**; 437: 3.
- [208] Jiang Q., Qu M.-Z., Zhang B.-L., et al.; *Preparation of activated carbon nanotubes*. Carbon. **2002**; 40 (14): 2743.
- [209] Wepasnick K.A., Smith B.A., Bitter J.L., et al.; *Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces*. Anal. Bioanal.Chem. **2010**; 396 (3): 1003.
- [210] Montes-Morán M.A., Suárez D., Menéndez J.A., et al.; *On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview*. Carbon. **2004**; 42 (7): 1219.
- [211] Boehm H.P.; *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*. Carbon. **2002**; 40 (2): 145.
- [212] Wenzhong S., Zhijie L., Yihong L.; *Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon*. Recent Pat. Chem. Eng. **2008**; 1 (1): 27.
- [213] Fanning P.E., Vannice M.A.; *A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation*. Carbon. **1993**; 31 (5): 721.
- [214] Fuente E., Menéndez J.A., Díez M.A., et al.; *Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds*. J. Phys. Chem. B. **2003**; 107 (26): 6350.
- [215] Levi G., Senneca O., Causà M., et al.; *Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS*. Carbon. **2015**; 90: 181.

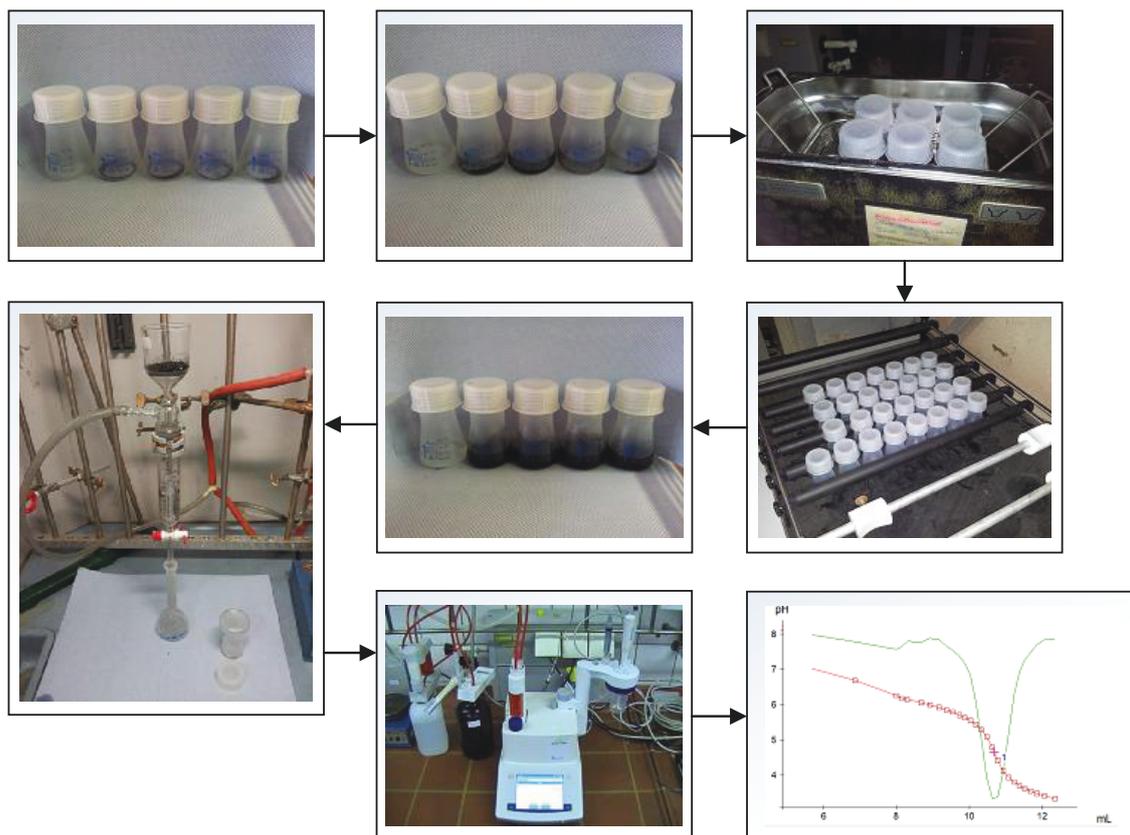
- [216] Butenko Y.V., Krishnamurthy S., Chakraborty A.K., et al.; *Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds*. Phys. Rev. B. **2005**; 71 (7): 075420.
- [217] Zielke U., Hüttinger K.J., Hoffman W.P.; *Surface-oxidized carbon fibers: III. Characterization of carbon fiber surfaces by the work of adhesion/pH diagram*. Carbon. **1996**; 34 (8): 1007.
- [218] Salame I.I., Bandosz T.J.; *Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations*. J. Colloid Interface Sci. **2001**; 240 (1): 252.
- [219] Kar T., Scheiner S., Roy A.K., et al.; *Unusual Low-Vibrational C=O Mode of COOH Can Distinguish between Carboxylated Zigzag and Armchair Single-Wall Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. C. **2012**; 116 (49): 26072.
- [220] Tikhomirov A.S., Sorokina N.E., Avdeev V.V.; *Surface modification of carbon fibers with nitric acid solutions*. Inorg. Mater. **2011**; 47 (6): 609.
- [221] Lan Y.-W., Chang W.-H., Lai S.-J., et al.; *Effects of oxygen bonding on defective semiconducting and metallic single-walled carbon nanotube bundles*. Carbon. **2012**; 50 (12): 4619.
- [222] Pellenbarg T., Dementev N., Jean-Gilles R., et al.; *Detecting and quantifying oxygen functional groups on graphite nanofibers by fluorescence labeling of surface species*. Carbon. **2010**; 48 (15): 4256.
- [223] Zielke U., Hüttinger K.J., Hoffman W.P.; *Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry*. Carbon. **1996**; 34 (8): 983.
- [224] Gonçalves A.G., Figueiredo J.L., Órfão J.J.M., et al.; *Influence of the surface chemistry of multi-walled carbon nanotubes on their activity as ozonation catalysts*. Carbon. **2010**; 48 (15): 4369.
- [225] Boehm H.P., Diehl E., Heck W., et al.; *Surface Oxides of Carbon*. Angew. Chem. Int. Ed. **1964**; 3 (10): 669.
- [226] Contescu A., Contescu C., Putyera K., et al.; *Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration*. Carbon. **1997**; 35 (1): 83.
- [227] Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., et al.; *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*. Carbon. **1999**; 37 (8): 1215.
- [228] Lu C., Su F., Hu S.; *Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions*. Appl. Surf. Sci. **2008**; 254 (21): 7035.
- [229] Scheibe B., Borowiak-Palen E., Kalenczuk R.J.; *Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes — preparation and characterization*. Mater. Charact. **2010**; 61 (2): 185.
- [230] Goertzen S.L., Thériault K.D., Oickle A.M., et al.; *Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination*. Carbon. **2010**; 48 (4): 1252.
- [231] Kim Y.S., Yang S.J., Lim H.J., et al.; *Effects of carbon dioxide and acidic carbon compounds on the analysis of Boehm titration curves*. Carbon. **2012**; 50 (4): 1510.
- [232] Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K.R., et al.; *Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant*. Carbon. **2010**; 48 (12): 3313.

- [233] Xing Y., Dementev N., Borguet E.; *Chemical labeling for quantitative characterization of surface chemistry*. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**; 11 (5–6): 86.
- [234] Langley L.A., Villanueva D.E., Fairbrother D.H.; *Quantification of Surface Oxides on Carbonaceous Materials*. *Chem. Mater.* **2006**; 18 (1): 169.
- [235] Masheter A.T., Xiao L., Wildgoose G.G., et al.; *Voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic fingerprinting of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes via derivatisation with aryl nitro labels*. *J. Mater. Chem.* **2007**; 17 (33): 3515.
- [236] Qi W., Liu W., Zhang B., et al.; *Oxidative Dehydrogenation on Nanocarbon: Identification and Quantification of Active Sites by Chemical Titration*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**; 52 (52): 14224.
- [237] Avilés F., Cauich-Rodríguez J.V., Moo-Tah L., et al.; *Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization*. *Carbon.* **2009**; 47 (13): 2970.
- [238] Van Pelt A.H., Simakova O.A., Schimming S.M., et al.; *Stability of functionalized activated carbon in hot liquid water*. *Carbon.* **2014**; 77: 143.
- [239] Xia W., Jin C., Kundu S., et al.; *A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor*. *Carbon.* **2009**; 47 (3): 919.
- [240] Langley L.A., Fairbrother D.H.; *Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials*. *Carbon.* **2007**; 45 (1): 47.
- [241] Álvarez P.M., García-Araya J.F., Beltrán F.J., et al.; *Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions*. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**; 283 (2): 503.
- [242] Bielanski A., Haber J.; *Oxygen in catalysis*. 1. Auflage; New York: Marcel Dekker, Inc.; **1991**.
- [243] Qui N.V., Scholz P., Keller T.F., et al.; *Ozonated Multiwalled Carbon Nanotubes as Highly Active and Selective Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Ethyl Benzene to Styrene*. *Chem. Eng. Technol.* **2013**; 36 (2): 300.
- [244] Zhang J., Su D., Zhang A., et al.; *Nanocarbon as Robust Catalyst: Mechanistic Insight into Carbon-Mediated Catalysis*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**; 46 (38): 7319.
- [245] Zarubina V., Talebi H., Nederlof C., et al.; *On the stability of conventional and nano-structured carbon-based catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene under industrially relevant conditions*. *Carbon.* **2014**; 77: 329.
- [246] Jang D.Y., Jang H.G., Kim G.R., et al.; *Oxidative dehydrogenation of n-butane on nano-carbon catalysts having graphitic structures*. *Res. Chem. Intermed.* **2011**; 37 (9): 1145.

9 Anhang



Anh. Abb. 1: (A) Doppelwandreaktor mit einglassener G3-Fritte für die Ozonungsexperimente (B) Blasenverteilung durch die G3-Fritte bei 45 l h⁻¹ (Foto: Blendenöffnung 0,05 sec)



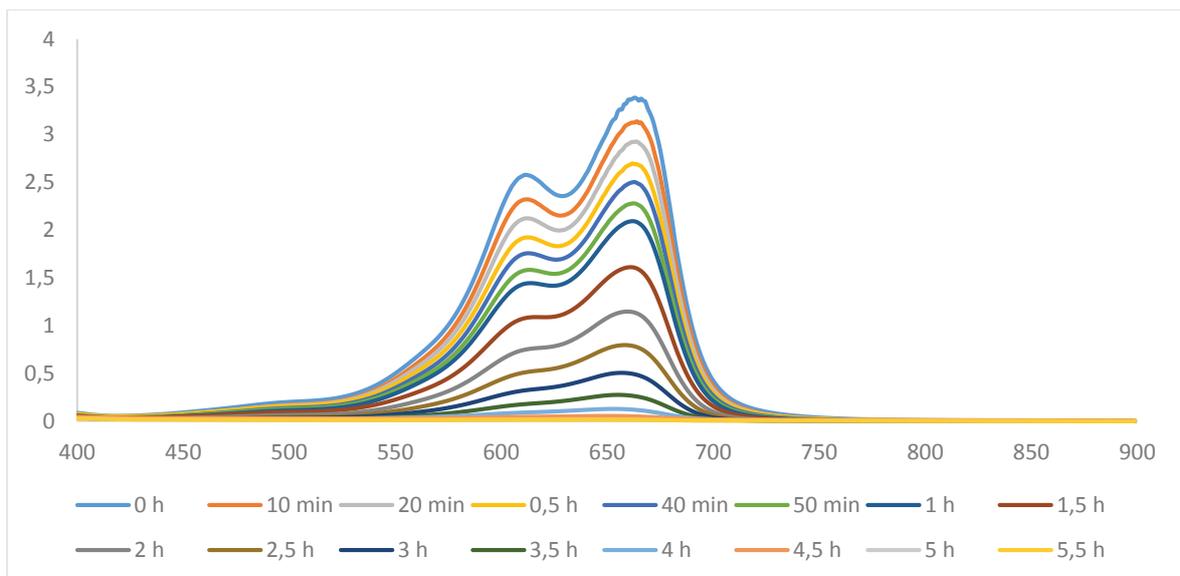
Anh. Abb. 2: Behandlungsschritte für die Boehm-Titration: (Bild 1) Abwiegen von 100 mg in 100 ml PP-Erlenmeyerkolben (Bild 2) Zugabe von 25 ml Base (Bild 3) 15 min Ultraschallbehandlung (Bild 4) 3 d Einwirkung auf Horizontalschüttler (Bild 5) erhaltene Proben vor dem Absaugen (Bild 6) eingesetzte Apparatur zum Absaugen: Schlitzsiebnutsche mit Vakuumvorstoß und Normschliff NS29; 100 ml Tropftrichter mit Normschliff NS29; 100 ml PP-Maßkolben (Bild7) G20-Titrator (Bild8) Bestimmung des Äquivalenzpunktes anhand des lokalen Minimums der ersten Ableitung (grün)



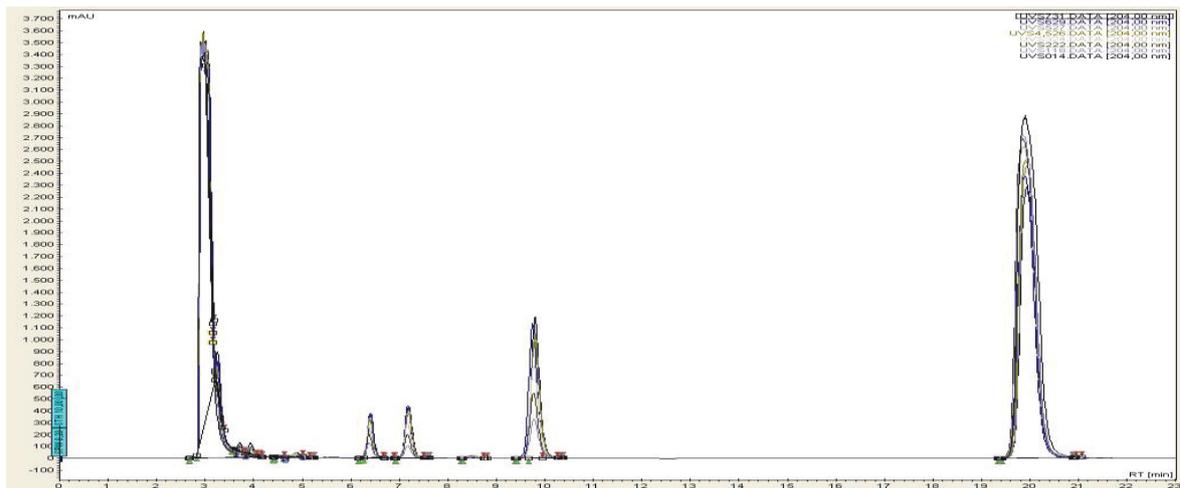
Anh. Abb. 3: Generierung von NO_2 (gelbes Gas) im Kolben aus HNO_3 und H_2SO_4 bei $80\text{ }^\circ\text{C}$



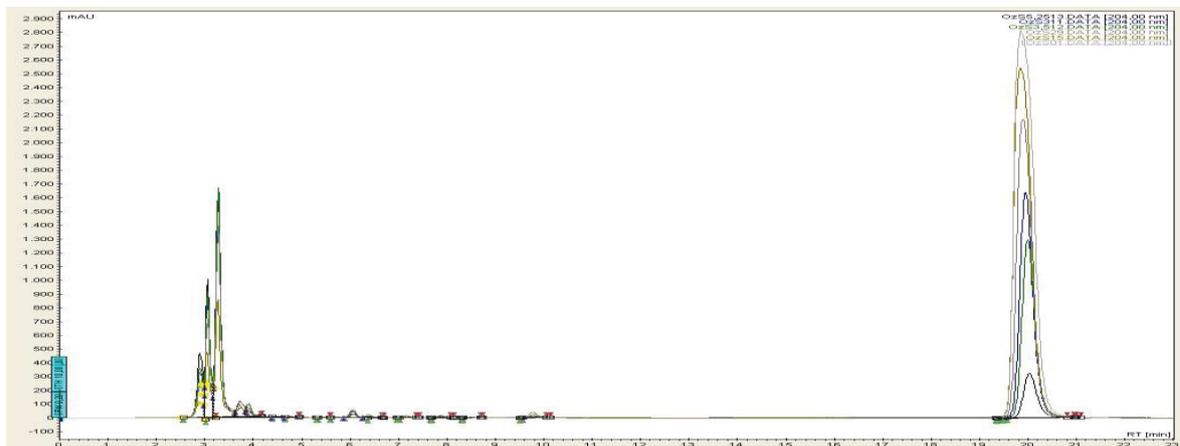
Anh. Abb. 4: Entfärbung der Methylenblaulösung bei pH7 durch 10 g m^{-3} O_3 in 45 l h^{-1} (rechts: nach 5 min; Mitte: nach 10 min; links: nach 15 min)



Anh. Abb. 5: Spektren der Methylenblaulösung bei der Entfärbung durch die UV/ H_2O_2 Reaktion (300 ml H_2O_2 (30%); 200 ml H_2O ; $0,2\text{ mmol l}^{-1}$ Methylenblau bei 0 min)



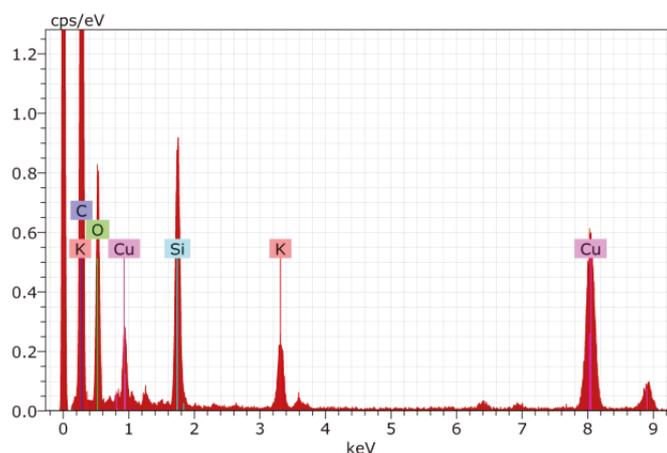
Anh. Abb. 6: HPLC-Chromatogramme des Abbaus der Salicylsäure mittels UV/H₂O₂ Reaktion zu verschiedenen Messzeitpunkten (2 mmol l⁻¹ Salicylsäure, 300 ml H₂O₂ (30%); 200 ml H₂O; Retentionszeiten: Salicylsäure 20 min; 2,3-Dihydroxy-salicylsäure 9,7 min; 2,5-Dihydroxysalicylsäure 7,2; Catechol 6,5 min)



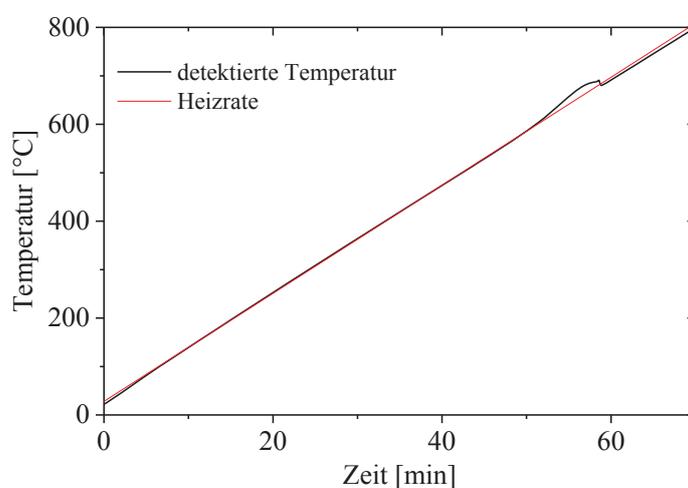
Anh. Abb. 7: HPLC-Chromatogramme des Abbaus der Salicylsäure mittels Ozonung bei pH7 zu verschiedenen Messzeitpunkten (2 mmol l⁻¹ Salicylsäure, 10 g m⁻³ O₃ in 45 l h⁻¹ O₂, 500 ml wässrige Lösung; Retentionszeiten: Salicylsäure 20 min; 2,3-Dihydroxy-salicylsäure 9,7 min; 2,5-Dihydroxysalicylsäure 7,2; Catechol 6,5 min)

Anh. Tab. 1: Gaszusammensetzungen und berechnete Parameter für verschiedene Volumenströme bei der ODEB

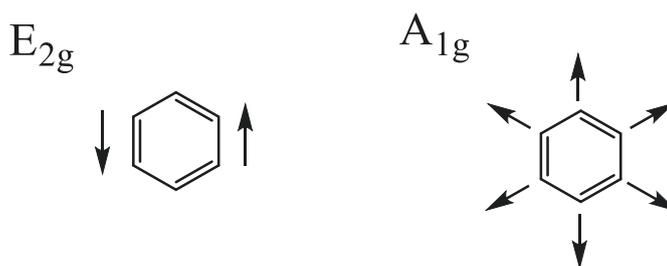
$\dot{V}_{\text{Sättiger}}$	p_{ges}	p_{EB}	\dot{V}_{EB}	\dot{V}_{O_2}	$\dot{V}_{\text{Luft (1:1)}}$
1,6	1,024	0,0258	0,040	0,040	0,202
3,2	1,024	0,0258	0,080	0,080	0,404



Anh. Abb. 8: EDX-Spektrum der unaufgereinigten CNT2-A750 Probe



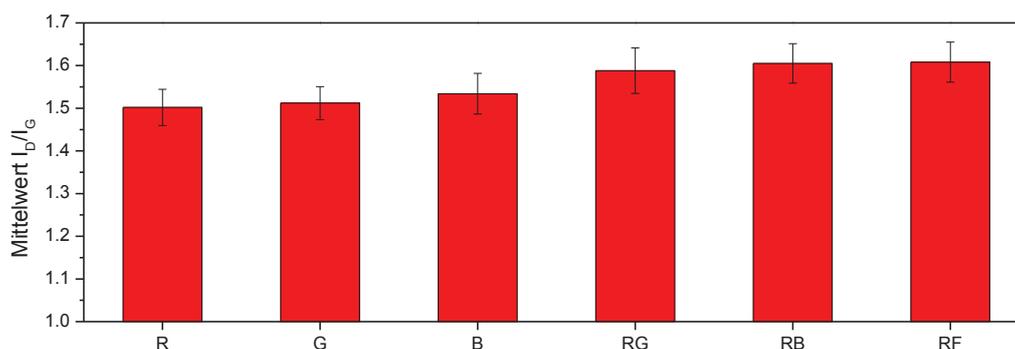
Anh. Abb. 9: Heizrate und detektierte Temperatur bei der TGA unter Luft (10 K min^{-1} ; $1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg CNT-O_2)



Anh. Abb. 10: Ramanaktive Schwingung der Symmetrie E_{2g} (G-Bande) und A_{1g} (D-Bande)

	i 1-5	i 6-10	i 11-15	i 16-20
$ \widehat{r}_m $	3,984	5,830	1,037	0,309
$ \widehat{r}_m $	2,779	0,119	3,564	0,456
$ \widehat{r}_m $	1,743	0,910	5,719	0,929
$ \widehat{r}_m $	1,603	2,108	0,561	6,156
$ \widehat{r}_m $	1,467	0,146	1,682	1,622

Anh. Abb. 11: Bestimmung von Ausreißern nach Gruppen durch die Angabe von $|\widehat{r}_m|$ für die I_D/I_G -Verhältnisse der Wiederholungsmessung $i = 20$ ($P = 95\%$; $|\widehat{r}_m| < 2,23$; Ausreißer sind rot markiert)



Anh. Abb. 12: Statistische Auswertung der I_D/I_G -Verhältnisse für die Mehrfachbestimmung ($i=20$) an CNT-O' mit ihrer Standardabweichung (R: reines Spektrum, G: geglättete Spektren, B: basislinienkorrigierte Spektren, F: gefittetes Spektrum, kombinierte Bezeichnung entsprechen kombinierte Überarbeitung)

Anh. Tab. 2: Flächenvergleich (A_D/A_G sowie $(A_D+A_{D'})/A_G$), Halbwertsbreite (HWB) und Peakmitte (PM) der D und G-Bande mit Streuung und Messintervall für die Wiederholungsbestimmung ($i = 20$) an CNT-O'

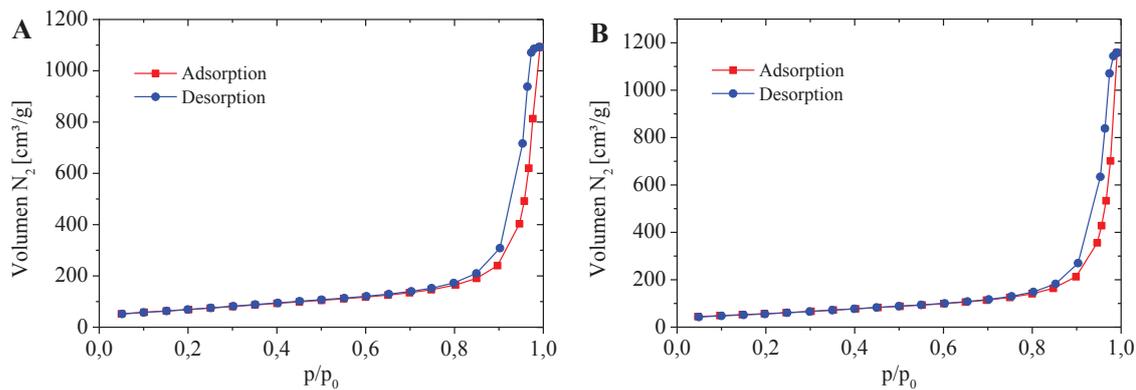
		Mittelwert	Streuung	Werteintervall
Fittung G, D	A_D/A_G	1,82	0,02	1,78 - 1,85
	HWB D	84,96	2,30	81,5 - 89,85
	HWB G	69,75	0,61	68,96 - 70,81
	PM D	1335,70	0,45	1334,73 - 1336,45
	PM G	1576,29	1,10	1573,49 - 1577,88
Fittung G, D, D'	A_D/A_G	2,24	0,09	2,06 - 2,39
	$A_D+A_{D'}/A_G$	2,40	0,12	2,17 - 2,61
	HWB D	86,06	2,24	82,71 - 90,84
	HWB D'	28,20	2,29	23,45 - 31,38
	HWB G	64,78	1,04	62,99 - 66,6
Fittung G, D, D', D3, D4	A_D/A_G	2,70	0,17	2,38 - 2,98
	$A_D+A_{D'}/A_G$	3,11	0,24	2,66 - 3,49
	HWB D	69,83	2,09	67,41 - 76,04
	HWB D'	33,25	1,21	30,63 - 34,93
	HWB G	48,15	2,19	45,07 - 52,33

Anh. Tab. 3: Flächenvergleich (A_D/A_G sowie $(A_D+A_{D'})/A_G$), Halbwertsbreite (HWB) und Peakmitte (PM) der D- und G-Bande für ausgewählte Katalysatoren ($i=5$)

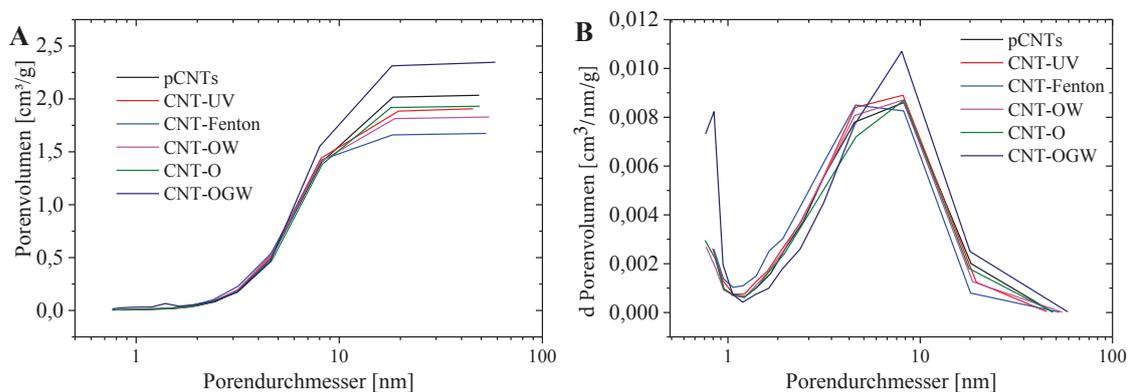
	pCNTs	CNT-UV	CNT-Fenton	CNT-OW	CNT-O	CNT-OGW
I_D/I_G	1,31	1,31	1,38	1,33	1,33	1,47
A_D/A_G	1,56 $\pm 0,04$	1,50 $\pm 0,03$	1,48 $\pm 0,08$	1,46 $\pm 0,03$	1,47 $\pm 0,07$	1,50 $\pm 0,02$
Werteintervall	1,46- 1,56	1,48- 1,54	1,40- 1,61	1,41- 1,49	1,38- 1,54	1,48- 1,54
HWB D	90,81 $\pm 2,58$	89,54 $\pm 3,20$	80,40 $\pm 5,45$	86,04 $\pm 3,73$	85,02 $\pm 2,74$	74,51 $\pm 5,90$
PM D	1338,52 $\pm 0,09$	1337,77 $\pm 0,86$	1339,00 $\pm 1,62$	1339,78 $\pm 2,64$	1338,35 $\pm 1,48$	1339,04 $\pm 1,70$
HWB G	76,72 $\pm 0,93$	75,86 $\pm 0,93$	74,10 $\pm 1,60$	78,45 $\pm 7,12$	75,44 $\pm 2,74$	71,77 $\pm 3,04$
PM G	1578,98 $\pm 0,55$	1578,96 $\pm 1,36$	1579,81 $\pm 1,69$	1580,72 $\pm 3,50$	1578,61 $\pm 2,01$	1581,00 $\pm 2,73$

Anh. Tab. 4: Flächenvergleich (A_D/A_G sowie $(A_D+A_{D'})/A_G$), Halbwertsbreite (HWB) und Peakmitte (PM) der D-, G- und D'-Bande für ausgewählte Katalysatoren ($i=5$)

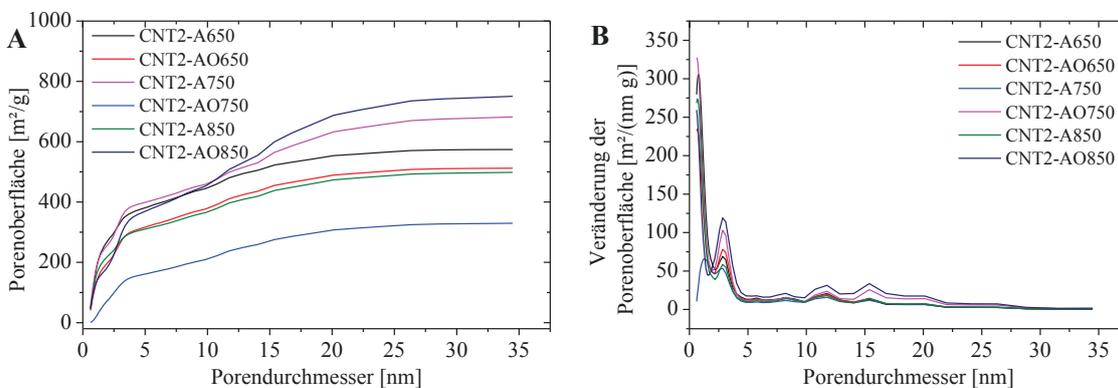
	pCNTs	UV	Fenton	OW	CNT-O	CNT-OGW
I_D/I_G	1,31	1,31	1,38	1,33	1,33	1,47
$(A_D+A_{D'})/A_G$	1,71 $\pm 0,07$	1,66 $\pm 0,07$	1,68 $\pm 0,09$	1,66 $\pm 0,04$	1,74 $\pm 0,21$	1,77 $\pm 0,30$
Werteintervall	1,62- 1,79	1,59- 1,75	1,63- 1,83	1,61- 1,71	1,54- 2,07	1,67- 1,82
A_D/A_G	1,65 $\pm 0,06$	1,61 $\pm 0,05$	1,62 $\pm 0,09$	1,60 $\pm 0,04$	1,60 $\pm 0,09$	1,69 $\pm 0,03$
Werteintervall	1,58- 1,79	1,56- 1,69	1,55- 1,76	1,55- 1,61	1,48- 1,71	1,67- 1,74
HWB D	91,48 $\pm 2,62$	90,22 $\pm 3,21$	81,29 $\pm 5,49$	86,79 $\pm 3,75$	85,59 $\pm 2,73$	74,98 $\pm 5,93$
HWB G	74,84 $\pm 1,14$	74,02 $\pm 1,19$	71,87 $\pm 2,47$	72,57 $\pm 3,06$	73,11 $\pm 3,54$	69,43 $\pm 4,03$
HWB D'	20,64 $\pm 1,89$	18,09 $\pm 3,77$	19,63 $\pm 3,25$	20,82 $\pm 1,74$	20,39 $\pm 1,64$	22,92 $\pm 4,85$



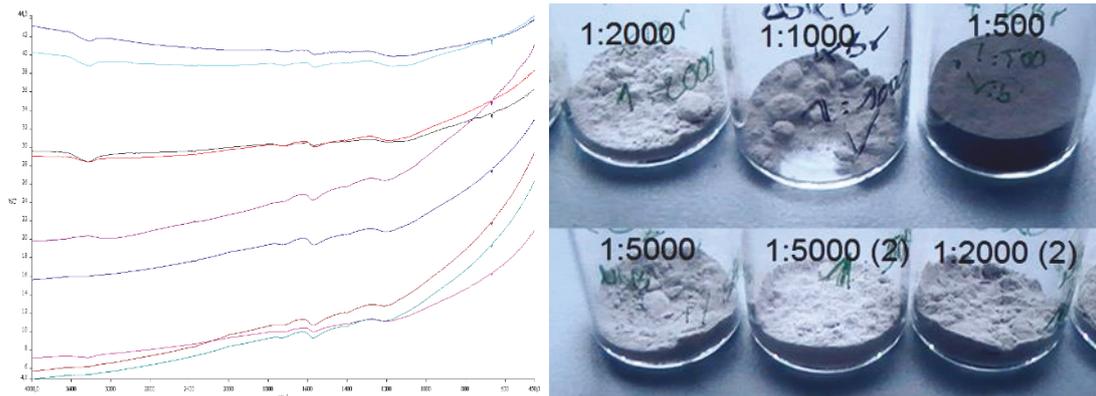
Anh. Abb. 13: Physisorptions-Isotherme für (A) pCNTs (B) pCNTs2



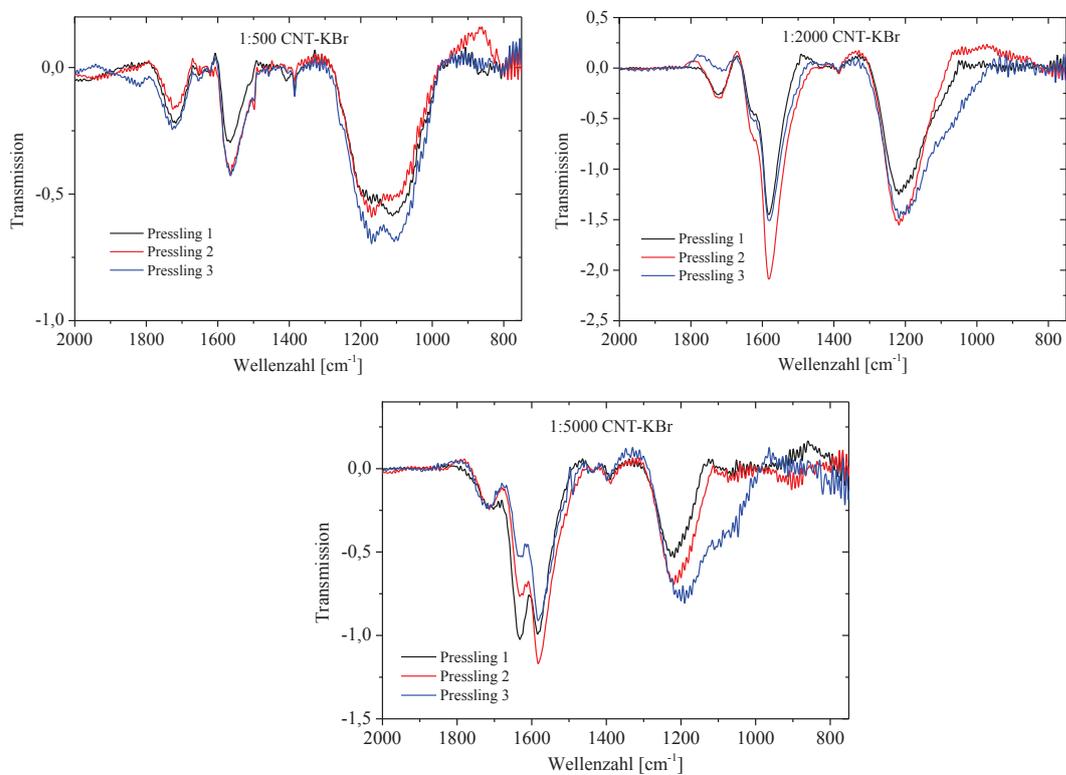
Anh. Abb. 14: (A) BJH Porenvolumen und (B) Veränderung des Porenvolumens abhängig vom Porendurchmesser für ausgewählte oxidierte Proben



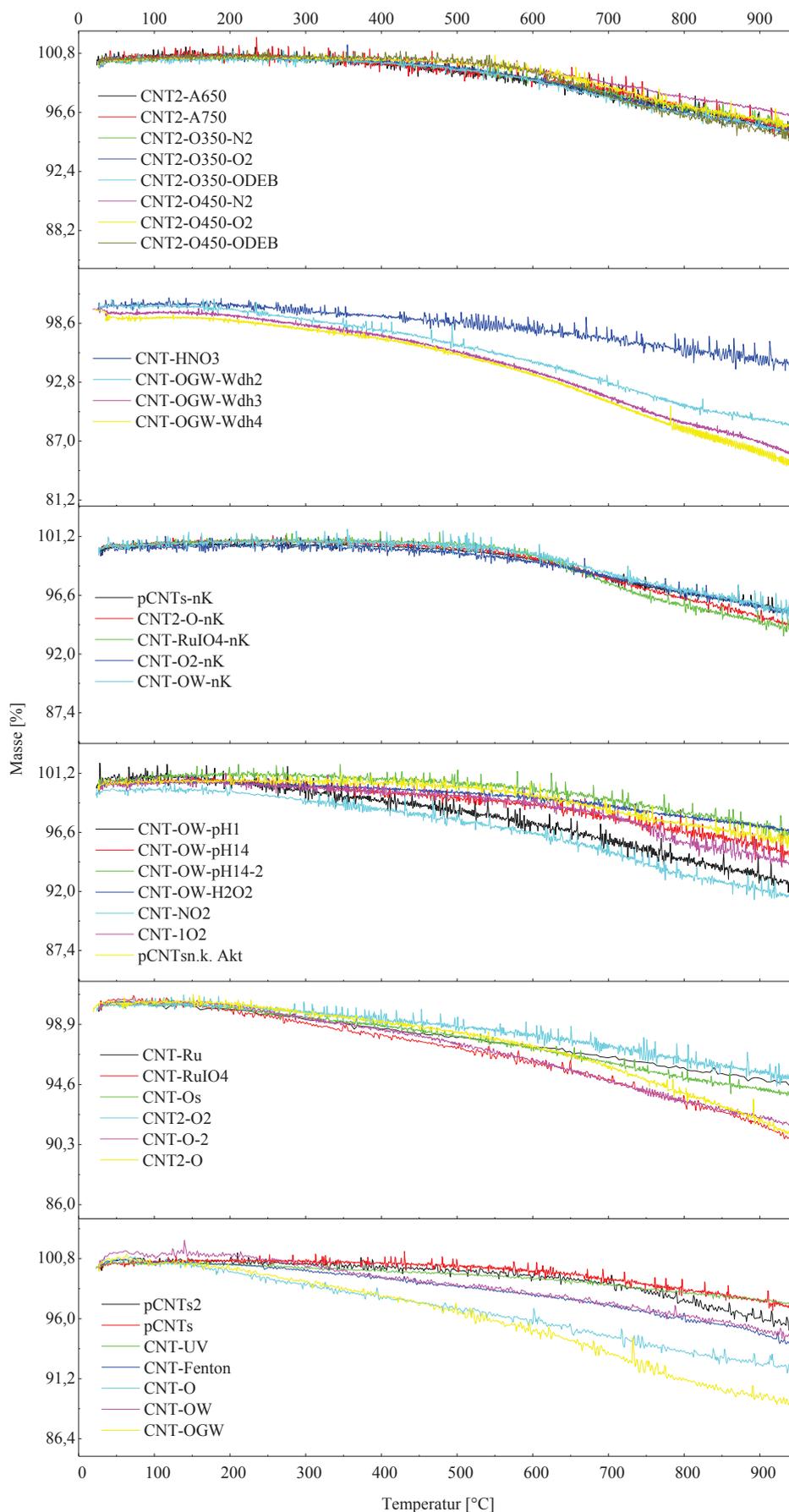
Anh. Abb. 15: (A) DFT-Porenoberfläche und (B) Veränderung der Porenoberfläche abhängig vom Porendurchmesser für ausgewählte oxidierte Proben



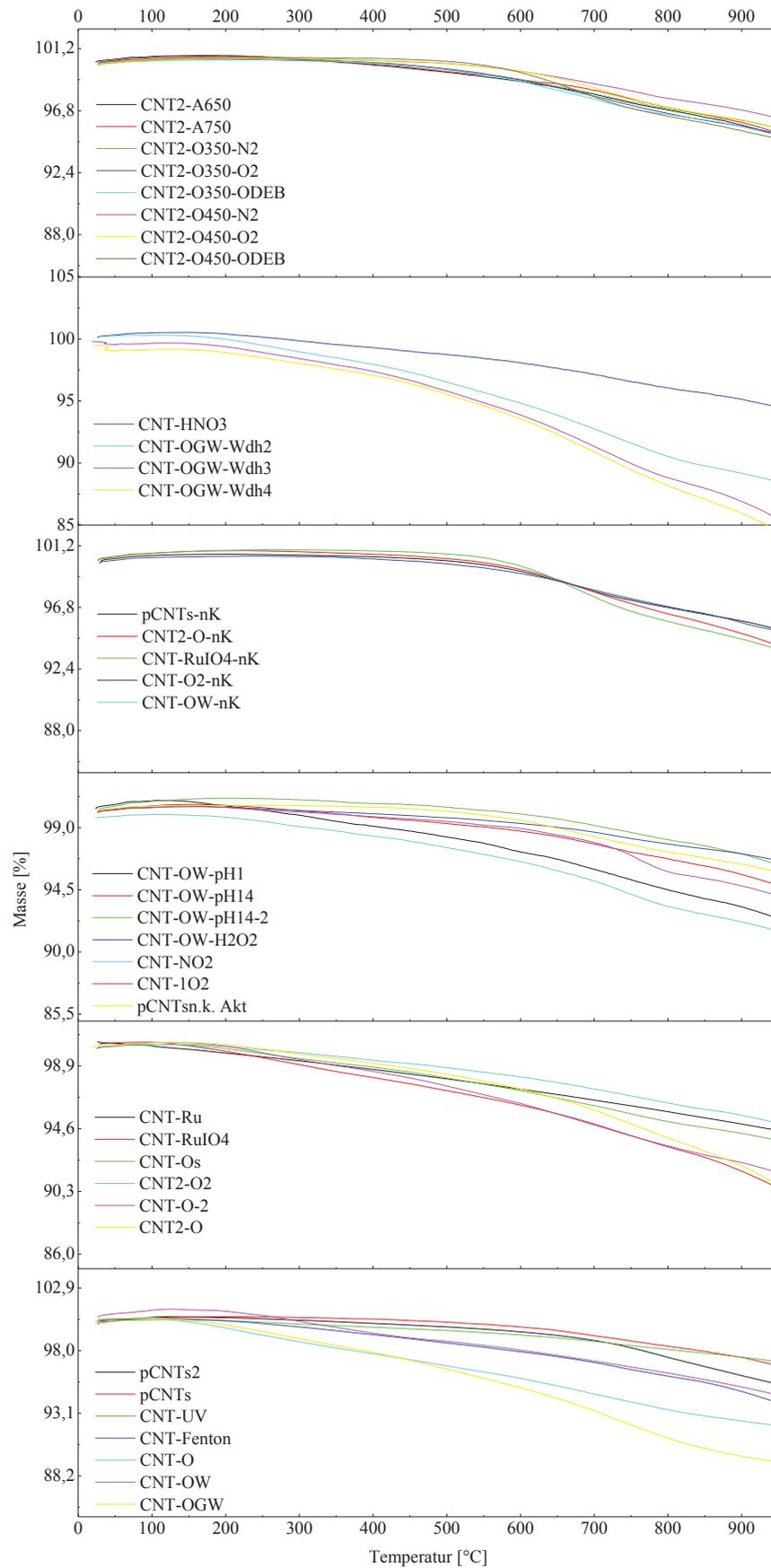
Anh. Abb. 16: Gemessene ATR-IR-Spektren der CNT-O' Probe bei unterschiedlichen CNT:KBr Masseverhältnissen (links) und Darstellung der Mischungen (rechts)



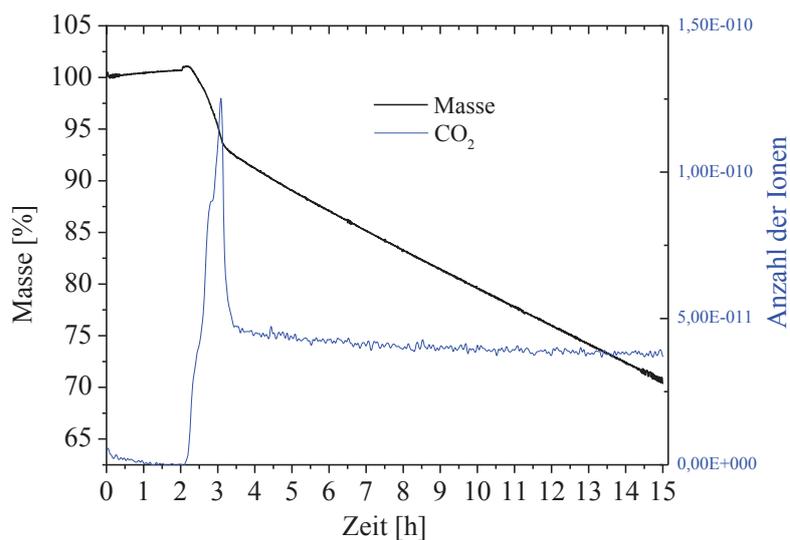
Anh. Abb. 17: Geglättete und Basislinienbereinigte ATR-IR-Spektren der CNT-O' Probe bei unterschiedlichen CNT:KBr Masseverhältnissen



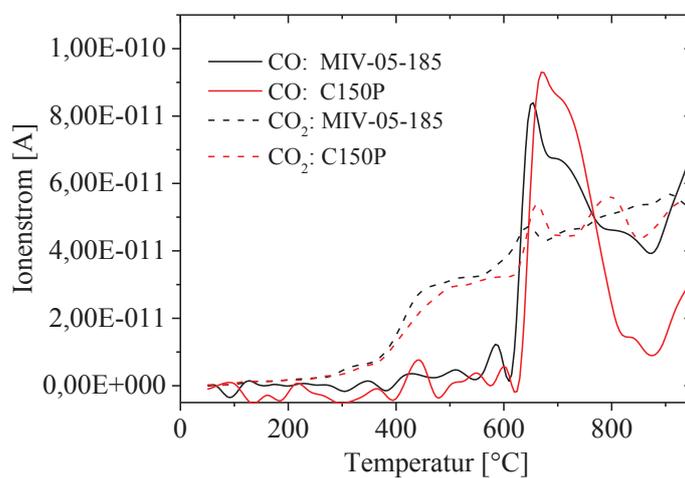
Anh. Abb. 18: TGA in He für die alle vermessenen CNT-Proben (10 K min^{-1} ; $2,4 \text{ l h}^{-1}$ He; 5 mg Probe)



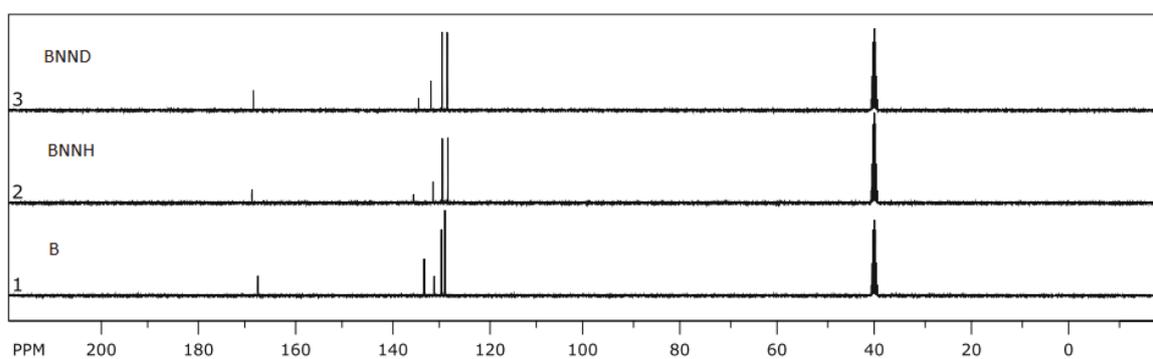
Anh. Abb. 19: Geglättete Kurven der TGA in He für die alle vermessenen CNT-Proben (10 K min^{-1} ; $2,4 \text{ l h}^{-1}$ He; 5 mg Probe)



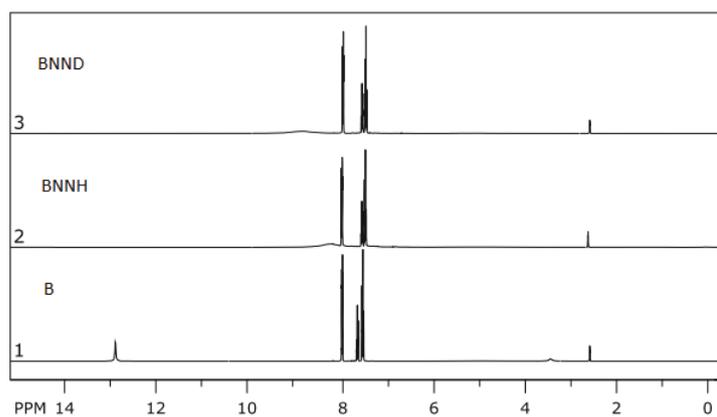
Anh. Abb. 20: TGA (schwarz) und TPD von CO_2 (blau) für CNT-OGW bei 700°C ($2,4 \text{ l h}^{-1}$ He)



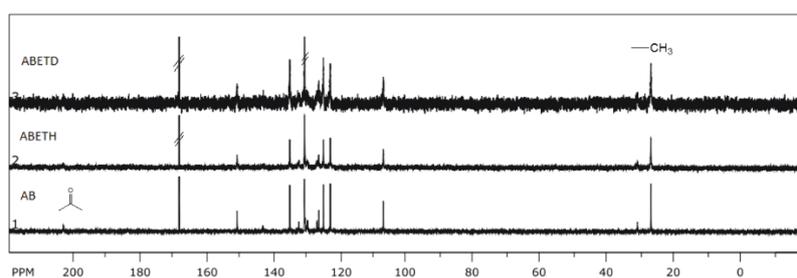
Anh. Abb. 21: TPD von CO und CO_2 für die Baytubes MIV-05-185 (schwarz) und Baytubes C150P (rot)



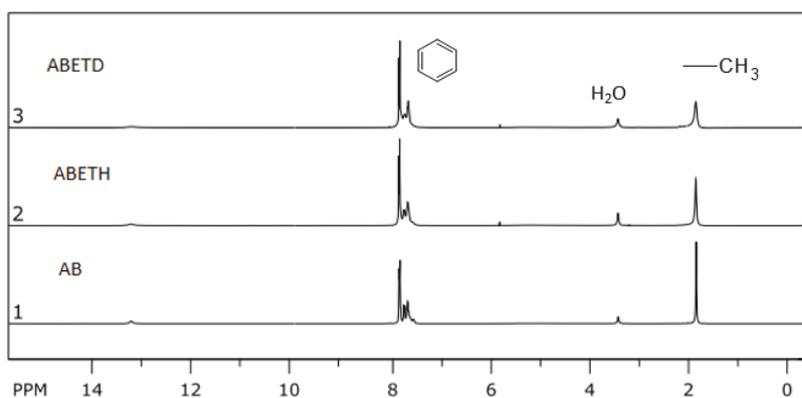
Anh. Abb. 22: ^{13}C -NMR von Benzoesäure (B) und mit Phenylhydrazin behandelte Benzoesäure in H_2O (BNNH) und DCM (BNND) (20 mg Substanz; 0,5 ml CDCl_3)



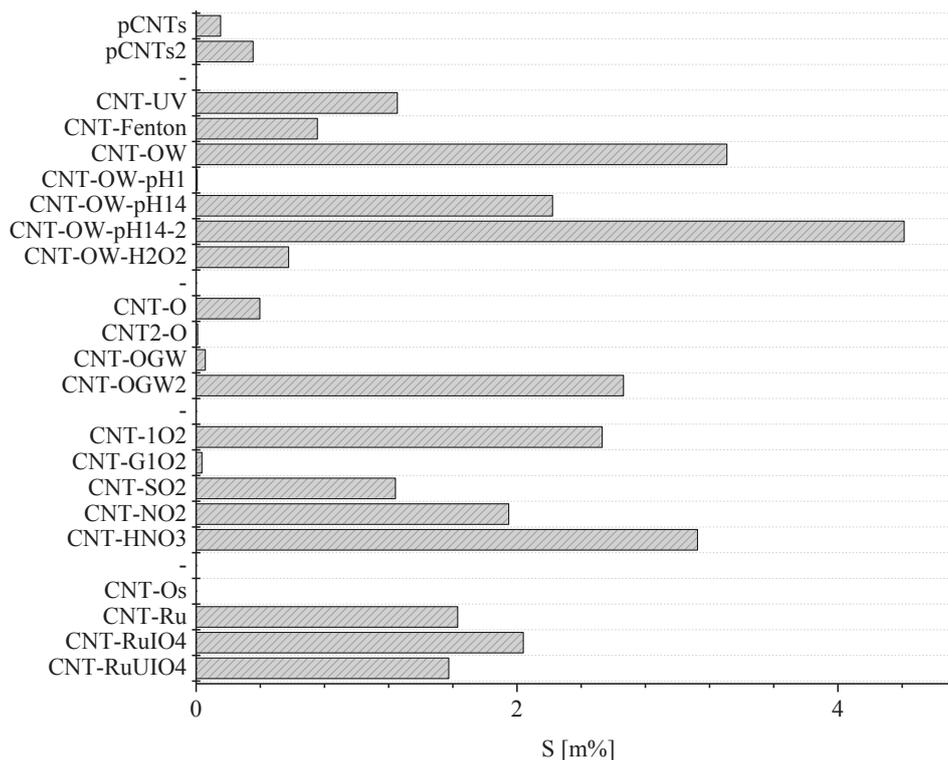
Anh. Abb. 23: $^1\text{H-NMR}$ von Benzoesäure (B) und mit Phenylhydrazin behandelte Benzoesäure in H_2O (BNNH) und DCM (BNND) (20 mg Substanz; 0,5 ml CDCl_3)



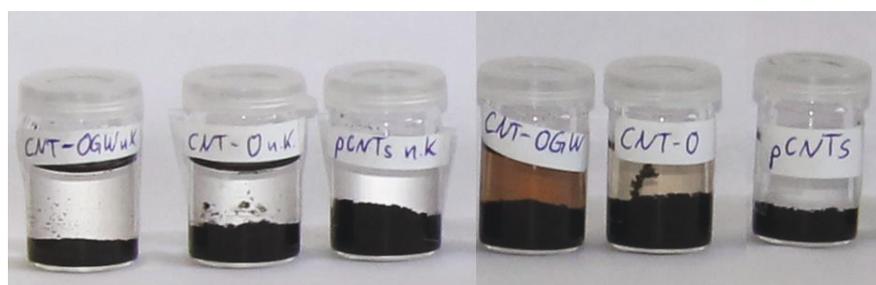
Anh. Abb. 24: $^{13}\text{C-NMR}$ von Acetylbiphenyl (BPA) und mit Ethandithiol behandeltes Biphenyl in (BPAETH) (20 mg Substanz; 0,5 ml CDCl_3)



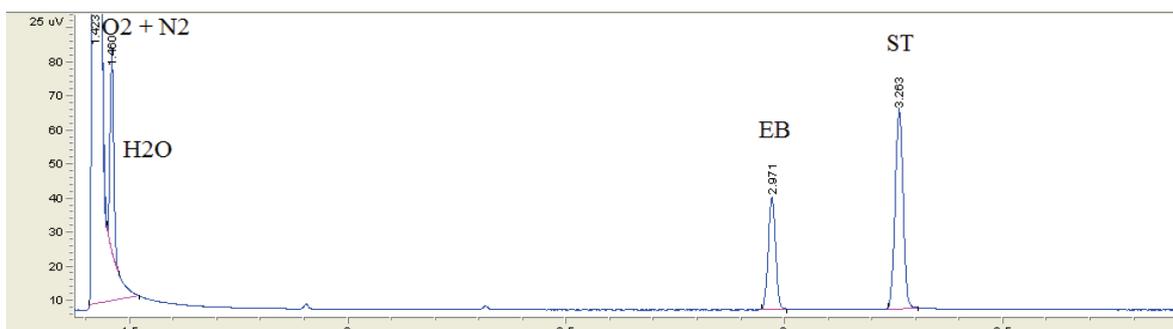
Anh. Abb. 25: $^{13}\text{C-NMR}$ von Acetylbenzoesäure (AB) und mit Ethandithiol behandelte Acetylbenzoesäure in H_2O (ABETH) und DCM (ABETD) (20 mg Substanz; 0,5 ml CDCl_3)



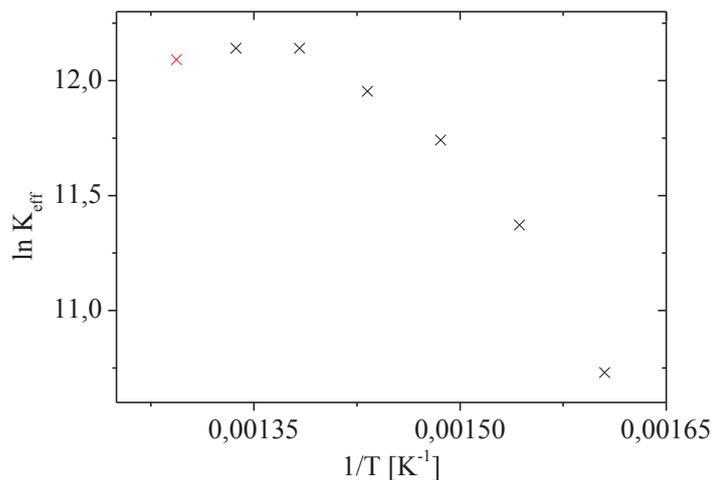
Anh. Abb. 26: Durch Elementaranalyse bestimmter Schwefelanteil der oxidierten Proben nach der Behandlung mit Ethandithiol (2 mg Probe; CNT-Os: kein S detektiert)



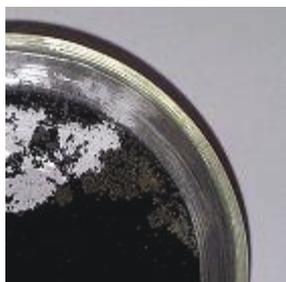
Anh. Abb. 27: Ablösen von Fragmenten mit KOH (2M) für ausgewählte oxidierte Proben 24 h nach der US-Behandlung (Proben von links nach rechts: CNT-OGW-nK; CNT-O-nK; pCNTs-nK; CNT-OGW; CNT-O; pCNTs)



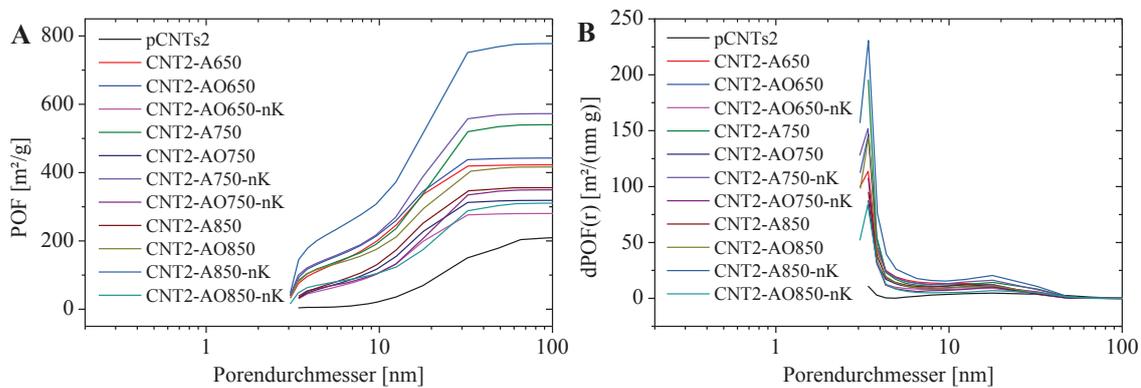
Anh. Abb. 28: Originales Beispielchromatogramm aus der Chemstation-Software für CNT-O bei einer Katalysatortemperatur von 500 °C (x-Achse: Retentionszeit; 1,9 min Benzol; 2,3 min Toluol)



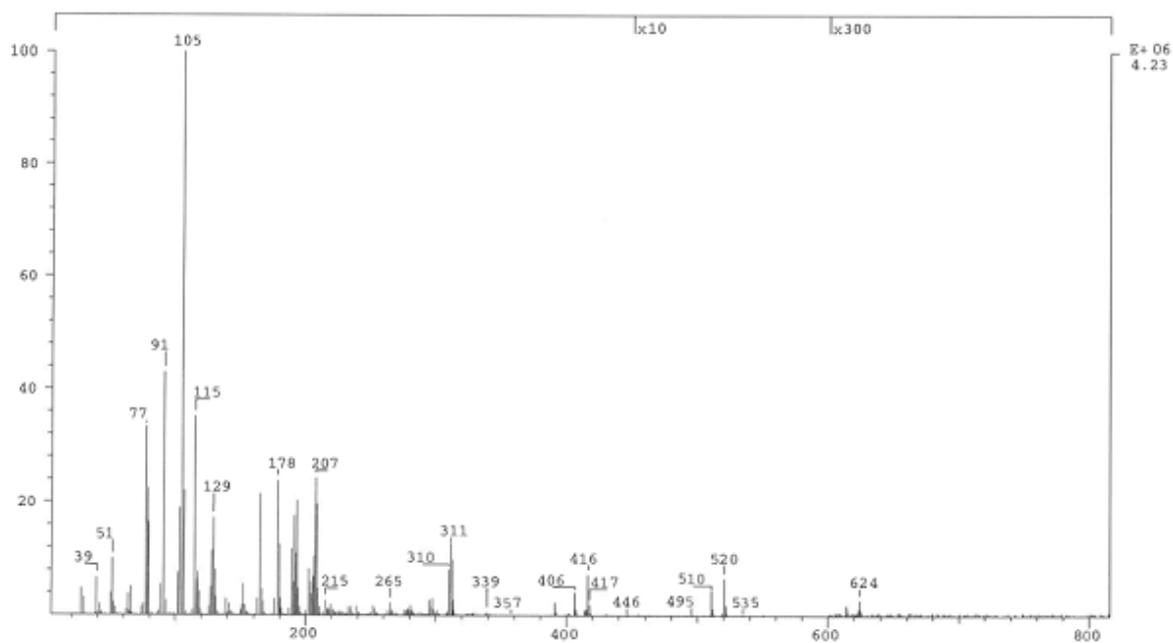
Anh. Abb. 29: Arrheniusplot der ODEB-Messung an CNT-O2 ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1; 1g Katalysator; rot markiert: Wert der für sinkende 1/T-Werte einen niedrigeren ln K Wert aufweist)



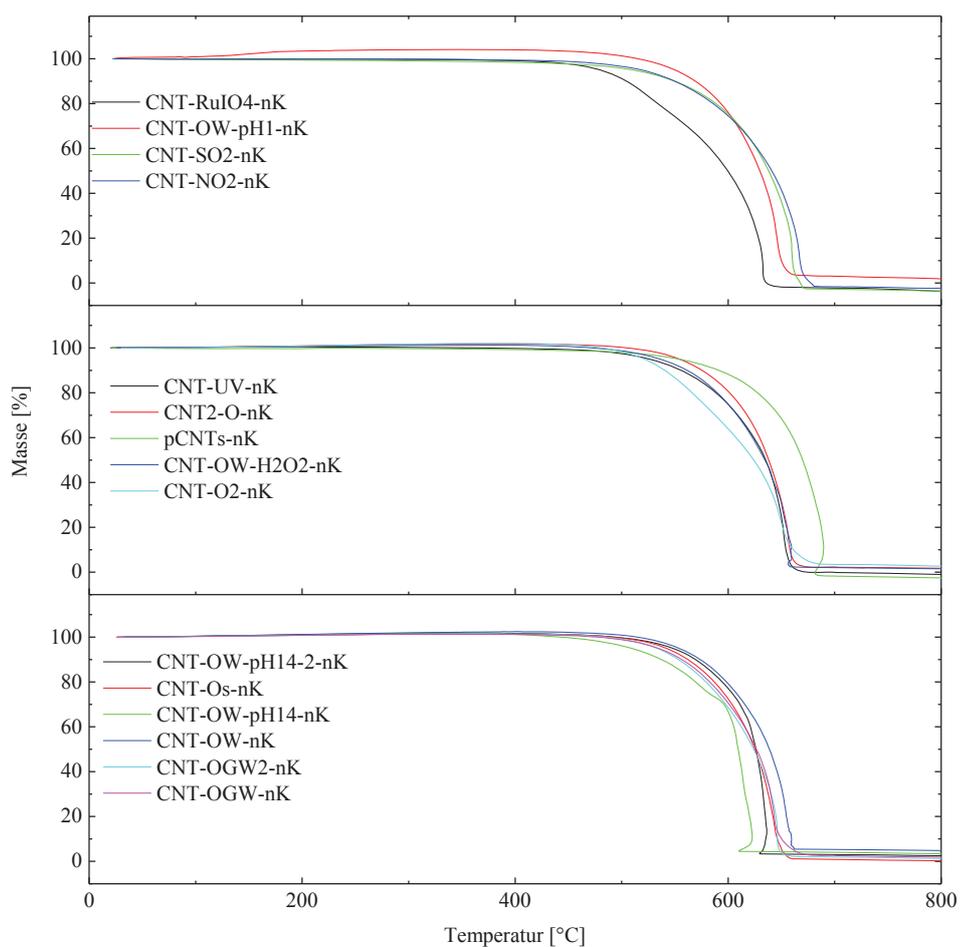
Anh. Abb. 30: Verärbung der CNT2-HNO₃ Probe nach 5 d TOS



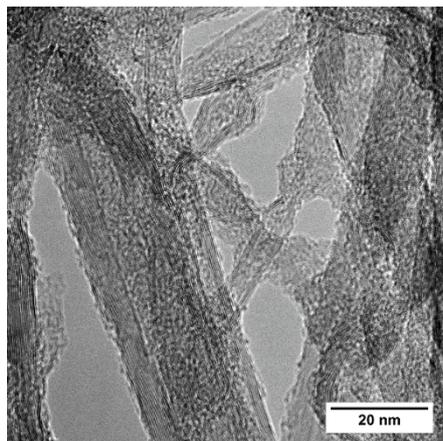
Anh. Abb. 31: (A) BJH Porenvolumen und (B) Veränderung des Porenvolumens abhängig vom Porendurchmesser für die aktivierten Proben vor und nach der ODEB



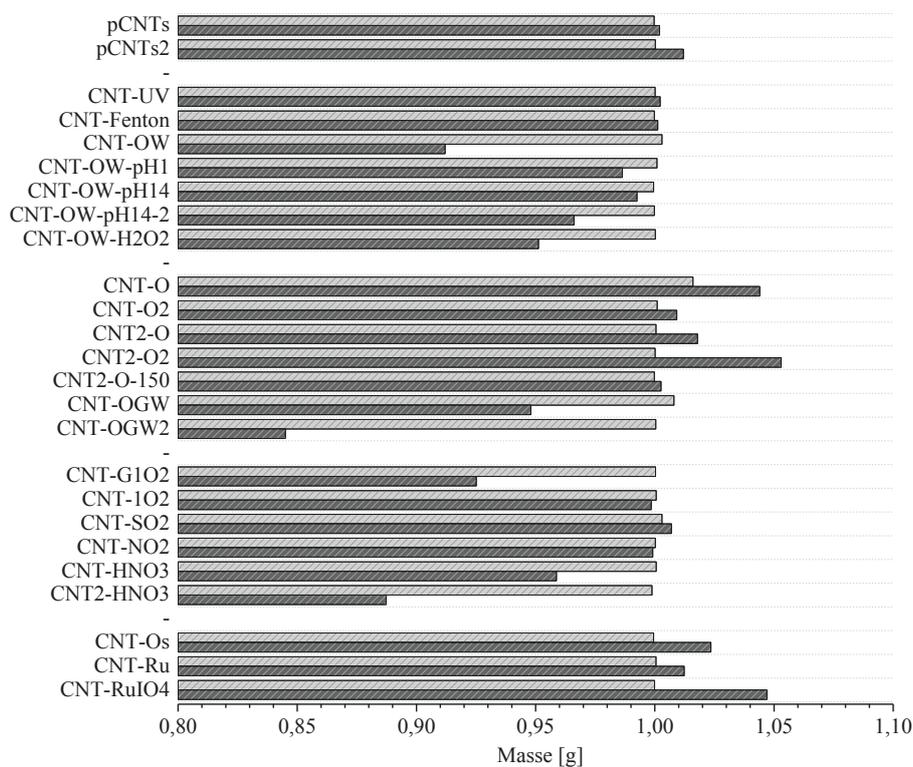
Anh. Abb. 32: Massenspektrum von Ablagerungen aus der ODEB-Anlage



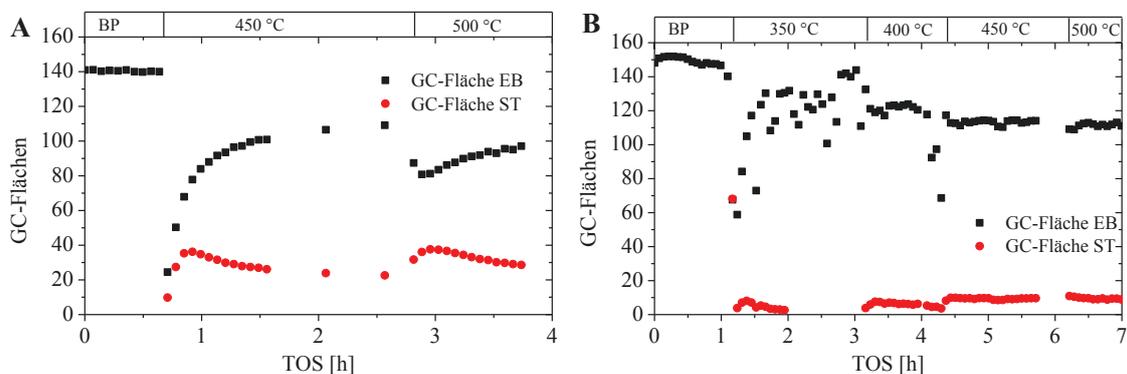
Anh. Abb. 33: TGA der -nK-Proben (10 K min^{-1} ; $1,8 \text{ l h}^{-1}$ Luft; 5 mg Probe)



Anh. Abb. 34: TEM-Aufnahme der A750-nK Probe



Anh. Abb. 35: Masse der CNT-Proben vor und nach der ODEB (TOS: ca. 7 h; T_{max} : 500 °C; $\dot{V} = 1,6 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,04 \text{ l h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1)



Anh. Abb. 36: Detektierte EB- und ST-Fläche in der ODEB für (A) Fe₂O₃ und (B) Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (BSCF) ($\dot{V} = 3,2 \text{ l h}^{-1}$; $\dot{V}_{EB} = 0,08 \text{ l h}^{-1}$; EB:O₂ = 1:1; 1 g Katalysator)

10 Thesen

1. Die Oberfläche der Carbon Nanotubes kann durch Aktivierung mit KOH unter inerten Bedingungen um über 300% vergrößert werden, wodurch jedoch eine Veränderung der Struktur eintritt und somit die Stabilität der CNTs unter oxidativen Bedingungen sinkt.
2. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Oxidationsmethoden ist es möglich, die Mengenverteilung der spezifischen Sauerstoffgruppen auf Carbon Nanotubes zu verändern und selektive basische Sauerstoffgruppen zu generieren.
3. Eine Kombination von mehreren Nachweismethoden ist notwendig, um eine gesicherte quantitative Analyse der Sauerstoffgruppen auf Kohlenstoffmaterial durchzuführen, da die meisten Analyseverfahren durch Überlagerung oder Unbestimmbarkeit spezifischer Gruppen limitiert werden.
4. Die geeignetsten Analysemethoden für die Carbon Nanotubes sind vor allem die Elementaranalyse für die chemische Zusammensetzung der Proben, die TPD sowie die Boehm-Titration für die Quantifizierung spezifischer Gruppen und die TEM, REM sowie Physisorptionsmessung für die Charakterisierung der Morphologie.
5. Durch Oxidationen in der Flüssigphase können Funktionalisierungsgrade bis zu 5% auf den Carbon Nanotubes erhalten werden, wobei Rutheniumtetroxid und Salpetersäure die besten Oxidationsmittel darstellen.
6. Die Bildung von Hydroxylradikalen aus Ozon sorgt für einen geringen Umsatz des Oxidationsmittels und einer geringen Effizienz der Oxidation, da zur Bildung höher oxidierter Sauerstoffgruppen mehrere Hydroxylradikale benötigt werden.
7. Ozon generiert bei geringem Einsatz des Oxidationsmittels den größten Funktionalisierungsgrad von 7%, da Ozon bei der Ozonolyse an die Doppelbindungen der Carbon Nanotubes addiert und dabei mehr als eine Sauerstoffgruppe generiert. Bei Zugabe von Wasserdampf zur Ozonolyse kann ein Funktionalisierungsgrad von über 10% erreicht werden.

8. Die durch KOH-Aktivierung erhöhte Oberfläche der Carbon Nanotubes weist keine erhöhte Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol auf. Der Umsatz der stabilsten aktivierten Carbon Nanotubes entspricht trotz hohem Funktionalisierungsgrad dem Umsatz des nicht aktivierten Ausgangsmaterials.
9. Die katalytischen Eigenschaften der Carbon Nanotubes in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol werden durch eine hohe Konzentration an basischen Sauerstoffgruppen verbessert, da diese die aktiven Zentren für die oxidative Dehydrierung darstellen. Durch den Einsatz der stark oxidierten Carbon Nanotubes kann eine deutliche Steigerung des Umsatzes bei nur geringem Verlust der Selektivität erreicht werden. Dabei werden Umsätze an Ethylbenzol von bis zu 75% und Selektivitäten an Styrol bis zu 85% möglich.
10. Bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an Carbon Nanotubes kommt es zur Bildung neuer aktiver Zentren durch Oxidation der inaktiven Sauerstoffgruppen sowie der bestehenden und durch Verkokung des Styrols neu entstandenen Kohlenstoffschichten.

11 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 02. November 2016

Jan Schönherr

Lebenslauf

Dipl.-Chem. Jan Schönherr

Geburtstag: 03.11.1987
 Familienstand: ledig
 Felix-Auerbach Str. 16
 07747 Jena
 Email: jan.schoenherr@uni-jena.de
 Tel.: 0176/94884340



» BERUFLICHER WERDEGANG

- Seit 10/2014** **Friedrich-Schiller-Universität Jena: Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
- Promotion „Generierung von aktiven Zentren auf Carbon Nanotubes für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol“ unter Betreuung von Prof. M. Stelter
 - Drittmittelprojekt Wachstumskern „Partikeldesign Thüringen“ im Verbundprojekt „Katalytische Mischmetalloxide“
 - Bearbeitung von Teilprojekten in Kooperation mit Jenoptik Katasorb zum Thema Schadstoffabbau in der Gasphase an Perowskiten und Spinellen
- Seit 10/2012** **Friedrich-Schiller-Universität Jena: Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
- Institut für Technische Chemie und Umweltchemie unter der Leitung von Prof. U. S. Schubert
 - Lehre in Form von Praktikumsbetreuung für Bachelor- und Masterstudenten zum Thema Reaktionstechnik, Stofftrenntechnik und chemische Prozesskunde
 - Forschung zur Einbringung und Quantifizierung von Sauerstoffgruppen auf Kohlenstoffverbindungen sowie der Einsetzbarkeit von Kohlenstoffmaterialien als Vollkatalysator
- 09/2012** **Friedrich-Schiller-Universität Jena: Wissenschaftliche Hilfskraft**
- Abschließende Arbeiten zur Diplomarbeit
- 10/2010 - 07/2011** **Friedrich-Schiller-Universität Jena: Studentische Hilfskraft**
- Institut für Technische Chemie und Umweltchemie in der Arbeitsgruppe Heterogene Katalyse
 - Friedel-Crafts-Acetylierung an Spinellkatalysatoren sowie Bestimmung der Ausbeute mittels Gaschromatographie
- 09/2006 - 06/2007** **Kurt Neubert Seniorenpflegeheim: Zivildienst**
- 11 - 12/2003** **Amtsgericht Gera: Berufspraktikum**

» SCHULISCHER WERDEGANG

- 01 - 02/2011** **Kurs des Mitteldeutschen Katalyse-Lehrverbunds**
- Thema homogene und heterogene Katalyse (Prüfung + Zertifikat)
- 10/2007 - 09/2012** **Friedrich-Schiller-Universität Jena: Chemie Diplom**
- Chemiestudium mit den Vertiefungsfächern Makromolekulare Chemie und Metallorganische Chemie/Katalyse (Gesamtnote 1,7; 06.09.2012)
 - Diplomarbeit: „Funktionalisierte Carbon Nanotubes zur oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen“ (Note: 1,3)
- 09/1998 - 06/2006** **Karl-Theodor-Liebe Gymnasium Gera**
- Erwerb der allgemeinen Hochschulreife mit einer Gesamtnote von 2,0 (27.06.2006)

» AUSGEWÄHLTE PUBLIKATIONEN, TAGUNGSBEITRÄGE UND MESSE-AUSSTELLUNGEN

- Schönherr, J., Buchheim, J., Scholz, P., Stelter, M., (2017) Oxidation of Carbon Nanotubes with ozone and hydroxyl radicals, Carbon, 111, 631-640
- Schönherr, J., Scholz, P., Stelter, M., (2016). Influence of activation on the performance of CNTs as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, Poster, 49. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Weimar.
- Schönherr, J., Scholz, P., Stelter, M., (2015). Quantitative analysis of oxygen containing groups on Carbon Nanotubes, Poster, Carbon 2015, Dresden.
- Schönherr, J., Scholz, P., (2014). Oxidation of Carbon Nanotubes with Ozone and Advanced Oxidation Processes, Vortrag, New Diamond and Nano Carbons 2014, Chicago.
- Schönherr, J., Scholz, P., (2013). Modified carbon nanotubes for the oxidative dehydrogenation of ethyl benzene to styrene, Poster, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Darmstadt.

» QUALIFIKATIONEN

Sprachen

Deutsch (Muttersprache)
 Englisch (B2-Niveau)
 Französisch (A1-Niveau)

EDV-Kenntnisse

Sehr gute Kenntnisse in MS Office (inklusive MS Visio), Origin, Chemdraw, Chems sketch, HTML, CSS, AutoCAD

Grundlegende Kenntnisse in PHP, Adobe Photoshop, Adobe Premiere,

Chemische Analyseverfahren

Sehr gute Kenntnisse in Durchführung und Auswertung von Gaschromatographie (Agilent: GC6850 + Chemstation), Physisorption und Chemisorption (Quantachrom: Autosorb iQ3 TPX + ASiQwin), Titration (Mettler Toledo: G20-Titrator + Labview), TGA + TPD-MS (Netsch: STA 449 F1 Jupiter + Proteus Thermal Analysis)

Gute Kenntnisse in Durchführung und Auswertung von Raman-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, XPS-Spektroskopie, Elementaranalyse

Weitere Qualifikationen

Fahrerlaubnis Klasse B

» AUßERBERUFLICHE TÄTIGKEITEN UND INTERESSEN

Leitende Funktion im Autorenkollektiv Lichtkegel, Gestaltung und Instandhaltung der privaten Autoren- und Kunstinternetseite, Gesangsunterricht an der Musik- und Kunstschule Jena (Rock/Pop/Jazz), Gitarre

Jena, 02. November 2016