تهیه نانولوله های کربنی با استفاده از کاتالیست Fe/Co با پایه $CaCo_3$ به روش CVD

علی احمدپور[1]،سمیه رجب زاده[2]،مریم شفیعی مقدم[3]،زکیه یوسفی[4]
دانشگاه فردوسی مشهد،دانشکده مهندسی،گروه مهندسی شیمی

چکیده:
دستیابی به ترکیبی مناسب از پایه و کاتالیست به منظور استفاده در سنتز نانولوله های کربنی(CNTs)در مقیاس وکیفیت بالا ،یک زمینه تحقیقاتی فعال می باشد.در همین راستا ،آزمایشات انجام شده با کربنات کلسیم به عنوان پایه برای کاتالیست های دو فلزی کبالت و آهن نتایج قابل قبولی را ارائه کرد و اثبات شد که با استفاده از این ماده به عنوان پایه، فعالیت کاتالیست به طور چشمگیری افزایش می یابد.در کار حاضر، ،نانولوله های کربنی چند دیواره، به روش رسوب بخار شیمیایی کاتالیزوری(CCVD) و با استفاده از منبع کربنی استیلن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد با کمک کاتالیست فوق، سنتز و بررسی های لازم روی آن انجام گرفت.مزیت دیگرکربنات کلسیم حذف راحت آن در مرحله خالص سازی می باشد.

واژه های کلیدی:پایه-$CaCO_3$-نانولوله های کربنی چند دیواره-رسوب بخار شیمیایی

۱-مقدمه:

استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در سنتز صنعتی مواد آلی یک زمینه تحقیقاتی مهم می باشد .موادی که به عنوان کاتالیزور در چنین واکنش هایی موثر هستند شامل اکسید ها، اکسید های مخلوط، فلزات با پایه اکسید ها و اکسید های مخلوط، زئولیت ها، آلومینو فسفات ها و ... می باشند .
اخیراً کاتالیست های ذکر شده، در تهیه نانو لوله های کربنی از طریق پیرولیز ترکیبات کربن دار مختلف به کار گرفته شده اند[۱].
با کشف نانولوله های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما، زمینه تحقیقاتی وسیعی ایجاد شد.از آنجا که این مواد دارای خواص منحصر به فردی از قبیل استحکام، سختی و هدایت الکتریکی بالا و...هستند،تلاش های زیادی به منظور بهبود روش ها و شرایط سنتز CNTs انجام گرفته است.نانو لوله های کربنی به سه روش کلی تخلیه قوس الکتریکی ،فرساب لیزری و رسوب بخار شیمیایی سنتز می گردند .یکی از روش های رسوب بخار شیمیایی استفاده از یک منبع کربنی ساده در فاز گازی و تجزیه آن روی کاتالیزور در دمای نسبتا" بالا (عموما بیشتر از

---

[1] دانشیار دانشکده مهندسی شیمی
[2] دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه
[3] دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی معدنی
[4] دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی معدنی

۸۰۰K)می باشد که به روش رسوب بخار شیمیایی کاتالیزوری(CCVD) موسوم است .در میان روش های مختلف سنتز نانولوله های کربنی، CCVD بهترین و مناسب ترین روش خصوصاً برای کاربردهای صنعتی درمقیاس بالا می باشد که علت آن، سهولت نسبی این روش در مراحل تهیه و خالص سازی و هم چنین مقیاس پذیری، قابلیت کنترل قطر نانولوله، کیفیت، کمیت و سرعت تولید آن می یاشد .

تولید نانولوله به روش CCVD ، یک فرآیند دو مرحله ای است که شامل تهیه کاتالیزور و تهیه نانولوله ها است .پارامترهای مختلفی بر روی این روش تاثیرمی گذارند که به اختصار عبارت اند از : نوع کاتالیزور که خود شامل نوع فلز و نوع پایه می باشد ، نوع منبع کربنی، نوع گاز حامل، سرعت جریان گاز، دما و زمان واکنش، قطر ذرات کاتالیزور[۲].

کاتالیزور مورد استفاده در تهیه ناولوله های کربنی از دو جزء (فلز و پایه) تشکیل می شود .کاتالیزور های متداول شامل مخلوط های یک یا دو جزئی ازفلزات‌کبالت[۸،۱۵-۳]، آهن[۱۵-۸،۱۰-۳]، نیکل[۵،۱۰،۱۲،۱۵]، مولیبدن[۱۲]، اکسید آهن[۱۴] و همچنین از فلزات غیر متداول می توان به آلومینیوم، ایندیم، پلاتین، تیتانیم، منگنز، پالادیم، پتاسیم، سزیم، سدیم، تنگستن، ایریدیوم، کاربید نیکل(Ni_3C)[۱۵]اشاره کرد .براساس گزارشات، فعالیت کاتالیزوری مخلوط های دو جزئی کبالت - آهن حداکثر می باشد.از پایه های استفاده شده می توان به آلومینا[۷،۳-۱۶،۱۷،۱۱]، سیلیکا[۳،۷،۱۱]، زئولیت[۷،۸،۱۸]، اکسیدوهیدروکسیدوکربناتهای منیزیم وکلسیم[۴،۵،۱۴،۲۰،۲۱] ، مواد مزومتخلخل کربن[۲۲]، Fumed Alumina[۲۳] ،کربن بلک(Carbon black)[۶] و سیلیکاژل[۸] اشاره کرد .

در کار حاضر سعی شده است که با کمک نتایج قبلی و بهینه کردن پارامترها، نانولوله های کربنی با بهره و کیفیت بالا تولید شود.

۲-بخش تجربی:

۲-۱-دستگاه و مواد شیمیایی:

یک کوره افقی بستر ثابت(Fixed bed flow) ، مدل ATU 70-80 (شکل ۱)و یک بوت(boat) سرامیکی(طول،عرض،ارتفاع:۸ ×۱×۱,۵)برای تهیه نانولوله های کربنی به کار رفت.در سراسر فرآیند سنتز از واکنشگرهای با درجه خلوص شیمیایی(Merck)و گازهای نیتروژن و استیلن با خلوص بالا(%99<)استفاده شد.

شکل۱-تصویر کوره افقی بستر ثابت استفاده شده در تهیه CNTs به روش CCVD-این کوره دارای یک تیوب سرامیکی با قطر داخلی ۸ سانتی متر و طول یک متر و طول منطقه گرم شده حدود ۲۰ سانتی متر می باشد.

۲-۲-تهیه مخلوط کاتالیست-پایه به روش اشباع خشک:

مقادیر محاسبه شده از نمک های نیترات آهن ۹ آبه و نیترات کبالت ۶ آبه به صورت پودر نرم در آورده و سپس چند قطره آب به آن ها اضافه کرده تا مرطوب شوند .بعد از آن، مقدار مورد نیاز از نمک کربنات کلسیم را به دو نمک اضافه کرده وخوب مخلوط می کنیم تا یکنواخت شود.مخلوط بدست آمده را در دمای۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار می دهیم. سپس آن را سرد کرده و به خوبی پودر می کنیم.

سهم پایه و نمک های فلزی به ترتیب ۹۵٪ و ۵٪ درصد است به طوریکه مخلوط دو فلزی نمک ها به صورت ۲,۵٪ وزن اتمی هر فلز در مخلوط می باشد[۴].

۲-۳-تهیه MWCNT :

یک گرم از کاتالیست تهیه شده درون بوت سرامیکی پخش و در داخل یک کوره افقی بستر ثابت قرار داده شد. ابتدا دمای کوره در حضور گاز نیتروژن با سرعت ml/min ۳۰۰ به ۷۰۰ درجه سانتیگراد رسانده می شود، سپس گاز استیلن با سرعت ml/min ۳۰ به مدت ۶۰ دقیقه همراه با گاز نیتروژن عبور داده می شود.در انتها جریان گاز استیلن متوقف ومحصول داخل بوت، تحت جریان نیتروژن تا دمای اتاق سرد می شود.

۳-نتایج و بحث:

همان طور که در بخش تجربی گفته شد،کاتالیست که شامل ذرات فلزی Co و Fe بر پایه $CaCO_3$ می باشد،توسط روش اشباع خشک تهیه و در سنتز نانولوله های کربنی چند دیواره مورد استفاده قرار گرفت. سنتز این نانوساختارها در یک کوره افقی با استفاده از منبع کربنی استیلن و گاز حامل نیتروژن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد.سپس، نمونه تا دمای اتاق سرد و با دو روش تصفیه اسیدی و اولتراسونیک خالص گردید.
سوالی که مطرح می شود این است: چرا در این گزارش، از کبالت وآهن به عنوان ذرات کاتالیزوری استفاده شده است و چرا فلزات فرآیندهای هسته زایی و رشد نانولوله های کربنی را کاتالیز می کنند؟
نتایج آزمایشات اکانجورگا[1] و همکارانش نشان می دهد که در هر مرحله از سنتز انانولوله های کربنی، کاربید فلزی تشکیل و سپس این مواد به اتم های کربنی تجزیه می گردند.آنها بیان کرده اند که فعالیت کاتالیزوری یک فلز، شدیداً به آرایش الکترونی آن وابسته است.فلزاتی با اوربیتال های d نیمه پر مثل Ni،Co و Fe بهترین کاتالیست ها برای فرآیند هسته زایی و رشد CNTs می باشد.علت این امر به تشکیل کاربیدهای نیمه پایدار بر می گردد که در شرایط مورد نیاز برای سنتز CNTs اتم کربن آزاد می کنند.فلزات با اوربیتال های کمتر از نیمه پر مثل V،Ti و... نیز در صورتی که کاربیدهای پایدار آنها بتواند تجزیه شود به عنوان کاتالیزور عمل می کنند ، در حالیکه فلزات با اوربیتال های d پر فقط در مقیاس های نانو فعالیت کاتالیزوری دارند.در نتیجه، با استناد بر نتایج می توان گفت که Co و Fe به صورت ترکیب دوجزئی، فعالترین کاتالیست برای این منظور می باشد[۱۵].
دومین عامل تاثیرگذار بر کیفیت و بهره نانولوله های کربنی، استفاده از یک پایهٔ کاتالیست مناسب است.در واکنشهایی که در آنها از کاتالیزورهای ناهمگن استفاده می شود، سطح کاتالیست محل انجام واکنش می باشد،به همین دلیل، هر چه سطح کاتالیست بیشتر باشد، فعالیت آن بهتر است.یکی از راه های افزایش سطح کاتالیست، استفاده از پایه است که باعث پراکنده کردن ذرات فلزی درمخلوط کاتالیست می گردد , بنابراین در این حالت کسر بزرگی از ذرات فلزی در تماس با ماده مورد نظر قرار می گیرد[۲۶_۲۴].نتایج اخیر بر اساس استفاده از کاتالیست های با پایه زئولیت و سیلیکاژل نشان داده است که مواد متخلخل، پایه های عالی برای تولید کاتالیزوری نانولوله ها می باشند.این در حالی است که اخیراً ،MWCNTs با گزینش پذیری و بهره بالا با استفاده از کربنات کلسیم به عنوان پایه سنتز گردیده است.در پایه های متخلخل،به علت وجود خلل و فرج،درصد تشکیل کربن بی شکل افزایش می یابد زیرا روزنه های این مواد به قدری کوچک است که حتی MWCNTs با کوچکترین قطر هم نمی تواند تشکیل گردد.اما بااستفاده از کربنات کلسیم می توان بر این مشکلات غلبه

[1]Econjaurega

کرد.$CaCO_3$ یک ماده غیر متخلخل می باشد که از تشکیل کربن بی شکل در طول رشد CNTs جلوگیری می کند.مزیت دیگر استفاده از $CaCO_3$، حذف راحت آن در مرحله خالص سازی است که بعداً به آن می پردازیم[۲۱].

انتخاب منبع کربنی و سرعت جریان آن، یکی دیگر از پارامترهایی است که بر روی رشد نانولوله ها تاثیر می گذارد.منابع کربنی به کار برده شده،شامل استیلن، اتیلن، متان، منواکسید کربن، بنزن و متیل استیلن و.... می باشند.

بنا به نتایج ارائه شده در مقالات، بر این اساس که در هر مرحله از سنتز نانولوله های کربنی، کاربید فلزی تشکیل می شود داریم:

$$zM + C_xH_y \rightarrow M_zC_x + \frac{1}{2}yH_2 \qquad (۱)$$

که در آن M، فلز،C_xH_y منبع کربنی وM_zC_x کاربید فلزی می باشد.انرژی آزاد گیبس واکنش فوق به قرار زیر است:

$$\Delta G = \Delta H - T_r\Delta S \qquad (۲)$$

ΔH،T_r و ΔS به ترتیب آنتالپی،دما و آنتروپی واکنش است.اگر کاتالیست یک فلز خالص باشد،آنتالپی واکنش دو جزء دارد:

$$\Delta H = \Delta_f H^{\circ}{}_{M_zC_x} - \Delta_f H^{\circ}{}_{C_xH_y} \qquad (۳)$$

در معادله(۳)، $\Delta_f H^{\circ}{}_{M_zC_x}$ آنتالپی استاندارد تشکیل کاربید فلزی و $\Delta_f H^{\circ}{}_{C_xH_y}$ آنتالپی استاندارد تشکیل منبع کربنی می باشد.برای یک فلز معین، $\Delta_f H^{\circ}{}_{M_zC_x}$ ثابت است و آنتالپی تشکیل منبع کربنی تنها متغیر در آنتالپی تشکیل واکنش می باشد.وقتی که $\Delta_f H^{\circ}{}_{M_zC_x} \succ 0$ و $\Delta_f H^{\circ}{}_{C_xH_y} \prec 0$ باشد یا برعکس، مسیر حداقل انرژی را داریم.

در نتیجه با تغییر منبع کربنی،دمای مورد احتیاج برای سنتز نانولوله های کربنی هم تغییر می کند.آنتالپی های تشکیل منبع کربنی به صورت زیر افزایش می یابد:

$$\Delta_f H^{0}{}_{CO} \prec \Delta_f H^{o}{}_{CH_4} \prec \Delta_f H^{o}{}_{C_2H_4} \prec \Delta_f H^{o}{}_{C_2H_2}$$

به همین دلیل،C_2H_2 انرژی آزاد گیبس بیشتری را آزاد می کند.در نتیجه، استیلن نسبت به منابع مورد مطالعه،عملکرد بهتری دارد[۳،۸،۱۵].

چهارمین عامل مهم در سنتز نانولوله های کربنی، دما می باشد.در کارهای انجام شده تاکنون، دمای مناسب برای رشد نانولوله های کربنی بر روی کاتالیست های شامل آهن در حدود ۸۰۰-۶۵۰ می باشد.در دماهای پایین (کمتر از ۶۵۰) لوله ها کوتاهتر و به هم پیچیده و دارای نقص بیشتری در ساختارشان هستند و دماهای بالاتر از ۸۵۰ نیز منجر به کاهش بهره CNT و ایجاد نقص در آن ها می شود[۲۹-۲۷].

علاوه بر پارامترهای ذکر شده، عوامل دیگر مثل زمان واکنش، نوع گاز حامل و سرعت جریان آن، قطر ذرات کاتالیست و ضخامت کاتالیست در بوت و ... نیز بر رشد CNTs اثر می گذارند[۳،۲۸،۳۰].

در این کار، مجموعه ای از پارامترهای بهینه شده استفاده گردید و بالاترین درصد رسوب کربنی با استفاده از فرمول زیر، ۲۱۹٪ می باشد.

$$\%C = \frac{W_3 - (W_1 - W_2)}{W_1 - W_2} \qquad (۴)$$

در این فرمول، W_1 وزن اولیه کاتالیست، W_2 کاهش وزن کاتالیست در دمای واکنش و W_3 وزن انتهایی نمونه است.

برای تعیین W_2، یک گرم از کاتالیست را دقیقا وزن نموده و در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت تحت جریان گاز نیتروژن قرار می دهیم.

لازم به ذکر است که از روی ظاهر فیزیکی کربن رسوب کرده میتوان به میزان فعالیت کاتالیست استفاده شده برای تولید CNTs پی برد.وقتی کربن رسوب کرده حالت اسفنجی و حجیم بودن کربن رسوب کرده تاییدی بر مناسب بودن کاتالیست می باشد.از طرف دیگر، چنانچه رسوب پودری باقی بماند و فقط رنگ آن سیاه شده باشد، فعالیت کاتالیست برای تولید CNTs ناچیز بوده است[۴].

مرحله بعدی کار،خالص سازی نمونه است که توسط دو روش تصفیه اسیدی و اولتراسونیک انجام گرفت.یکی از مزیت های استفاده از کربنات کلسیم به عنوان پایه کاتالیست، حذف راحت آن در مرحله خالص سازی است.بخشی از کربنات کلسیم در دمای بالای کوره طی واکنش زیر تبدیل به CaO می شود.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (۵)$$

بنابر این بعد از تولید نانو لوله های کربنی چند دیواره، قسمت عمده ماده ای که همراه محصول به دست می اید CaO و بخش دیگر باقیمانده$CaCo_3$ است که هر دوی آنها در اسیدهای رقیق حل می شوند . به این ترتیب فرایند خالص سازی به مقدار زیادی تسهیل می گردد[۲۱].

نتایج نشان می دهد که روش تصفیه اسیدی مناسبتر می باشد زیرا محصول به دست آمده از کیفیت بهتری برخوردار است.

شکل(۲)تصاویر TEM از MWCNTs های سنتز شده را نشان می دهد.

شکل۲-تصویر TEM از نانولوله های کربنی چند دیواره رشد کرده روی کاتالیست با پایه $CaCO_3$

۴-نتیجه گیری:

در این کار نشان داده شد که نانولوله های کربنی چند دیواره می تواند در مقیاس زیاد توسط روش CCVD با استفاده از کاتالیست Fe/Co بر پایهٔ کربنات کلسیم سنتز گردد.کیفیت و بهرهٔ نانولوله های تولید شده به نوع پایه فلزی و منبع کربنی بستگی دارد.تصفیه اسیدی، به راحتی پایه و ذرات کاتالیزوری را از نانولوله های کربنی جدا می کند.لازم به ذکر است که تحقیق در زمینه کاتالیست مورد نظر در جریان است تا عملکرد کاتالیست تا سطح مطلوبی افزایش یابد.

تشکر و قدردانی:

در پایان،از مدیر محترم و کارشناسان آزمایشگاه نانوتکنولوژی دانشگاه فردوسی مشهد تقدیر به عمل می آوریم.

مراجع

1- H.Kathyayini ,I.Willems ,A.Fonseca ,J.B.Nagy ,N,Nagaraju, "Catalytic materials based on aluminium hydroxide,for the large scale production of boundless of multi-walled (MWNT) carbon nanotube“, Catalysis Communications 7 (2006) 140-147

2- C.ŏncel ,Y.Yűrűm, "Carbon Nanotube Synthesis Via the Catalytic CVD Method:A Review on the Effect of Reaction Parameters" ,Fullerenes,Nanotubes and Carbon Nanostructures,14 (2006) 17-37

3- N.Nagaraju ,A.Fonseca ,Z.Konya ,J.B.Nagy," Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes",Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 181 (2002) 57-6

4- H.Kathyayini,N.Nagaraju,A.Fonseca,J.b.Nagy," Catalytic activity of Fe, Co and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides,hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes",Journal of Molecular Catalysis A:Chemical223(2004)129-136

5- J.Cheng ,X.Zhang ,Z.Luo ,F.Liu ,Y.Ye ,W.Yin ,W.Liu ,Y.Han, "Carbon nanotube synthesis and parametric study using CaCO3 nanocrystals as catalyst support by CVD" ,Materials Chemistry and physics 95(2006)5-11

6- k.Dasgupta ,R. Venugopalan ,D.Sathiyamoorthy , "The production of high purity carbon nanotubes with high yield using cobalt fomate catalyste on carbon black " ,Materials Letters 61 (2007) 4496-4499

7- K.Hernadi ,Z.Konya ,A.Siska ,J.Kiss ,A.Oszoka ,J.B.Nagy ,I.Kiricsi ,”On the role of cataltst, catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD” ,Materials chemistry and physics 77(2002) 536-541

8- K.Hernadi ,"Catalytic synthesis of multiwall carbon nanotubes from methylacetylene",Chemical Physics Letters 363(2002) 169-17

9- -L.Piao ,Y.Li ,J.Chen ,L.Chang ,J.Y.S.Lin ,"Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst" ,Catalysis Toady 74(2002)145-155

10- M.A.Ermakova ,D.Yu .E.,Andrey ,L.Chuvilin ,G.G.kuvshinov ,"Decomposition of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Tempratures:The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and Morphoogy of Carbon Filaments",Journal of Catalysis 201(2001) 183-197

11- P. N. Lo´pez ,I. Rodr´ıguez Ramos , A. Guerrero Ruiz ," A study of carbon nanotube formation by C H decomposition on an iron based catalyst using a pulsed method", Carbon 41 (2003) 2509–2517

12- S.Sato ,A.Kawabata ,M.Nihei ,Y.Awano ,"Growth of diameter-controlled carbon nanotubes using monodisperse nickel nanoparticles obtained with a differential mobility analyzer", Chemical Physics Letters 382(2003)361-366

13- I.Morjan ,I.Soare ,R.Alxandrescu ,R.E.Morjan ,L.GavrilaFlorescu G.Pronda ,I.Sandu ,E.Popovici ,F.Dumitrache ,I.Voicu ,M.Scarisoreanu ,"Carbon nanotubes growth from C_2H_2 and C_2H_2/NH_3 by catalytic LCVD on supported iron-cobalt nanocomposites", Physica E 37 (2007)26-33

14- D.Barreca,WJ.Blau,G.M.Croke,F.A.Deeney,F.C.Dillon,J.D,Holmes,C.Kufazvinei.M.A.Morris,T.R.Spalding,E.Tondello,"Iron oxide nanoparticle impregnated mesoporous silicas as platforms for the growth of carbon nanotubes",Microporous and Mesoporous Materials 61 (2007) 4496-4499

15- S.Econjauregui ,C.M.Whelan ,K. Maex ,"The reason why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies", carbon 47 (2009) 659-669

16- E.Lamouroux ,P. Serp ,Y.Kihn ,P. Kalck ,"Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al2O3 catalysts" ,Applied catalysis A:General 323 (2007) 162-173

17- B.Zheng ,Y.Li ,J.Liu ,"CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalysts", Applied Physics A 74 (2002) 345-348

18- S.Maruyama , R.Kojima ,Y.Miyauchi ,S.Chiashi , " Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol", Chemical Physics Letters 360 (2002) 229–234

19- E.Coureau ,K.Hernadi ,J.W.seo ,L.Thien-Nga, Cs.Miko, R.Gaal, L.Forro ,"CVD synthesis of high purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO3 catalyst support for large-scale production ", Chmical physics Letters 378 (203) 9-17

20- T.C.Schmitt ,A.S.Biris ,D.W.Miller ,A.R.Biris ,D.Lupu ,S.Trigwell ,Z.U.Rahman ," Analysis of effluent gases during the CCVD growth of multi-wall carbon nanotubes from acetylene", Carbon 44 (2006) 2032-2038

21- J.W.Seo ,E.Couteau ,P.Umek ,K.Hernadi ,P.Marcoux ,B.Lukic ,Cs.Miko ,M.Milas ,R.Gaal , L.Forro ,"Synthesis and manipulation of carbon nanotubes", New Journal of Physics 5 (2003) 120.1-120.22

22- Y.H.Li ,Y.M.Zhao ,Y.Q.Zhu ,J.Rodriguez ,J.R.Morante ,E.Mendoza ,C.H.P.Poa ,S.R.P.Silva ,"Mechanical and NH3 sensing properties of long multi-walled carbon nanobe ropes", Carbon 44 (2006) 1821-1825
23- J.Cumings ,W.Mickrlson ,A.Zettl ,"Simpified synthesis of double-wall carbon nanotubes", Solid state communications 126 (2003) 359-36
24- www.Kofo.mpg.de/kofo/institut/arbeitsbereiche/schuth/schueth.ee,htm
25- R.A.Dalla Betta and M.Boudart,Proc 5th Int con cat(1973),1329-1341.
26- A.Yu.Stakheev ,L.M.Kustov, " Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s", Applied catalyst A:General 188(1999),3-35.
27- V.Z.Mordkovich ,E.A.Dolgova ,A.R.Karaeva ,D.N.Kharitonov ,I.A.Maslov ,A.A.Kamenev. V.F.Tretjakov ,"Synthesis of carbon nanotubes by catalytic conversion of methane:Competition betweem active components of catalyst", Carbon 45 (2007) 62-69
28- A.M.Benito ,Y.Maniette ,E.Munoz ,M.T.Martinez ,"CARBON NANOTUBES PRODUCTION BY CATALYTIC PYROLYSIS OF BENZENE", Carbon 36 (1998) 681-683
29- W.K. Maser ,E. Mun˜oz ,A.M. Benito ,M.T. Mart´ınez ,G.F. de la Fuente ,Y. Maniette ,E. Anglaret ,J.-L. Sauvajo," Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method", Chemical Physics Letters 292 (1998) 587–593
30- Z.Wang ,Q.Wu ,F.Zhang ,Y.Cui ,"Synthesis of multiwalled carbon nanotubes bundles with uniform diameter", Materials Letters 61(2007) 1955-1958