

بررسی پارامترهای مؤثر در رشد نانولوله‌های کربنی در راکتور بستر سیال به روش رسوب گذاری بخار هیدروکربن‌ها بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO

احسانه فخر موسوی، علیمیراد رشیدی*⁺

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز تحقیقات نانو، صندوق پستی ۱۳۷ - ۱۴۶۶۵

گیتی ابوالحمد

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳ - ۱۱۳۶۵

محمد مهدی اکبرنژاد، مسعود زارع

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز تحقیقات نانو، صندوق پستی ۱۳۷ - ۱۴۶۶۵

چکیده: نانولوله‌های کربنی با بازدهی و خلوص بالا بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO با روش رسوب‌گذاری شیمیایی بخار (CVD) در راکتور بستر سیال تولید شد. پارامترهای گوناگونی مانند دما، نسبت گاز منبع کربنی به هیدروژن، شدت جریان گاز، مدت زمان واکنش، اندازه ذره‌های کاتالیست، شیب دمایی و نوع گاز مورد بررسی قرار گرفتند. در این مقاله تأثیر این پارامترها بر کیفیت و بازده نانولوله‌های کربنی تولیدی گزارش شده است. در بهترین شرایط شامل دما 900°C ، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان گاز متان 1800 mL/min ، شیب دمایی 7°C/min ، اندازه ذره‌ها $212\text{ }\mu\text{m}$ و نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن برابر با یک، نانولوله‌های کربنی تک دیواره با قطر متوسط $0.9\text{ }\mu\text{m}$ و بازدهی ۳۰٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، روش رسوب‌گذاری بخار هیدروکربن‌ها، راکتور بستر سیال، کاتالیست Co-Mo/MgO.

KEY WORDS: Carbon nanotubes, Chemical vapor deposition, Fluidized bed reactor, Co-Mo/MgO catalyst.

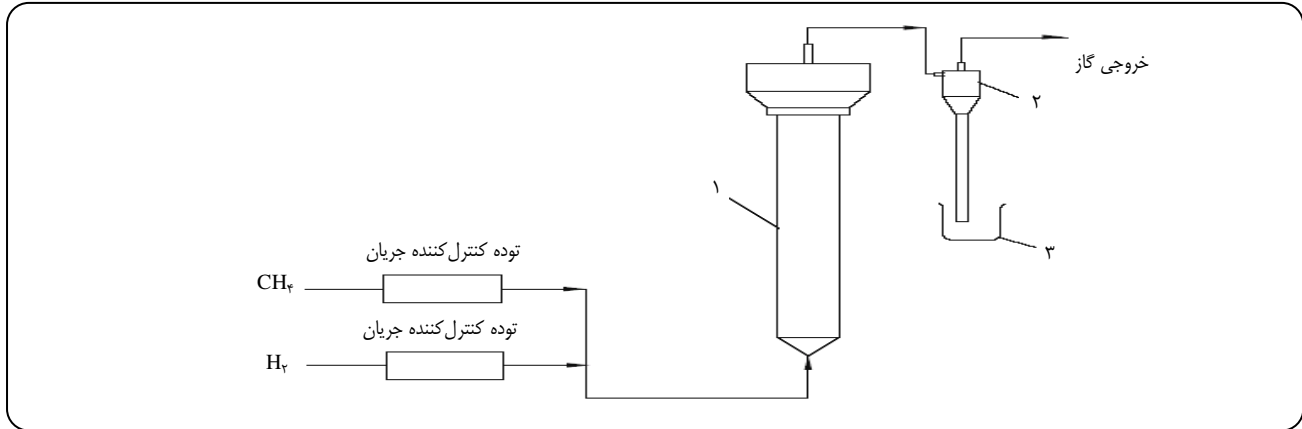
مقدمه

خواص مکانیکی و الکتریکی و ساختاری چشمگیری هستند. نانولوله‌های کربنی برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ میلادی توسط Iijima به روش قوس الکتریکی تولید شد و پس از آن

نانو لوله‌های کربنی استوانه‌های تو خالی از تک ورقه‌های کربنی هستند که قطرشان در حد نانو متر و طولشان در حد میکرومتر و گاهی قابل رشد تا حد سانتی‌متر است و دارای

*E-mail: rashidiam@ripi.ir

*عهده دار مکاتبات



شکل ۱- نمای سیستم آزمایشگاهی. (۱) راکتور بستر سیال، (۲) سیکلون، (۳) ظرف جمع آوری محصول.

بر روی کاتالیست $Fe-Ni/Al_2O_3$ در راکتور بستر سیال مورد بررسی قرار دادند [۱۶].

کاتالیست $Co-Mo/MgO$ برای رشد نانو لوله های کربنی انتخاب شد زیرا خالص سازی پایه MgO در مقایسه با پایه های آلومینا و سیلیس بسیار آسان تر بوده و با یک مرحله شستشو با اسید به طور کامل می توان آن را حذف نمود در نتیجه هزینه های خالص سازی به شدت کاهش می یابد.

در این پژوهش، تجزیه متان و گاز طبیعی بر روی کاتالیست $Co-Mo/MgO$ در راکتور بستر سیال انجام شد و تاثیر پارامترهای گوناگونی مانند دما، نسبت گاز منبع کربنی به گاز رقیق کننده، شدت جریان گاز، مدت زمان واکنش، اندازه ذره های کاتالیست، شیب دمایی و نوع گاز بر کیفیت و بازده نانو لوله های تک دیواره تولیدی به منظور پیدا کردن شرایط بهینه فرایند مورد ارزیابی قرار گرفتند.

بخش آزمایشگاهی

وسایل و تجهیزات

سیستم آزمایشگاهی برای رشد نانولوله ها در شکل ۱ نشان داده شده است. راکتور از جنس کوارتز با قطر داخلی ۲۰mm و ارتفاع ۱۴۰cm می باشد. در درون این راکتور از یک صفحه متخلخل از جنس کوارتز برای توزیع گاز و همچنین به عنوان نگه دارنده ذره های کاتالیست استفاده شده است.

کاتالیست مورد استفاده

کاتالیست مورد استفاده $Co-Mo/MgO$ می باشد که با روش سل - ژل تهیه شده و سپس به منظور جلوگیری از سایش در راکتور بستر سیال به صورت ذره های کروی، شکل دهی شده است.

در سال ۱۹۹۳ میلادی توسط ایشان و همکاران نانولوله های کربنی تک دیواره به دست آمد [۱].

نانولوله های کربنی به دو صورت تک دیواره و چند دیواره وجود دارند، و به دلیل خواص ویژه ذکر شده، این مواد دارای کاربردهای فراوانی هستند که از آن جمله می توان به استفاده از آنها در ساخت جاذب هیدروژن، پایه های کاتالیست، وسایل میکرو الکترونیکی، فیلترها و غشاهای اشاره کرد [۲].

نانولوله های کربنی در حالت کلی به سه روش تخلیه قوس الکترونیکی، تبخیر لیزری و رسوب گذاری شیمیایی بخار تهیه می شوند [۳ - ۷]. که در بین روش های ذکر شده، روش CCVD به دلیل نیاز به دمای پایین تر و در نتیجه هزینه پایین تر و دارا بودن بازده بالاتر، مناسب ترین روش برای تولید انبوه نانولوله های کربنی می باشد [۸ - ۱۳]. استفاده از راکتور بستر سیال در روش CCVD به علت آن که در این نوع راکتور فضای کافی برای رشد وجود دارد و توزیع یکنواخت دما و غلظت صورت می گیرد سبب انتقال بهتر جرم و حرارت می شود.

Wang و همکاران با روش CVD در راکتور بستر سیال و استفاده از کاتالیست Fe/Al_2O_3 موفق به تولید 50 kg/day از محصولات کربنی با بازده $70\% - 80\%$ نانولوله کربنی شده اند [۱۴].

Qian تولید نانولوله های کربنی با استفاده از کاتالیست Fe/Al_2O_3 در راکتور بستر ثابت و راکتور بستر سیال را مورد بررسی قرار داد و نتیجه گیری کرد در راکتور بستر سیال به دلیل اینکه فضای کافی برای رشد وجود دارد و توزیع یکنواخت دما و غلظت صورت می گیرد انتقال بهتر جرم و حرارت انجام می شود [۱۵].

Chien و همکاران سنتز نانو لوله های کربنی چند دیواره را با استفاده از تجزیه کاتالیستی استیلن در دمای $700 - 850\text{ }^\circ\text{C}$

روش آزمایش

شدت جریان گاز با کنترل کننده‌های جرمی تنظیم می‌شد و گاز پس از عبور از ناحیه پیش گرمکن وارد راکتور می‌شد. راکتور در یک کوره عمودی با قابلیت برنامه ریزی قرار داده شده بود. کاتالیست پس از بار گذاری، توسط مخلوط جریان هیدروژن و نیتروژن احیاء شد، پس از انجام عملیات احیاء و رسیدن راکتور به دمای واکنش جریان گازی هیدروژن قطع شد. و گاز متان و یا گاز طبیعی همراه با یک رقیق کننده با نسبت‌های گوناگون وارد راکتور شده و واکنش انجام شد و فراورده‌های تولیدی به صورت پیوسته از سیکلون خارج شد و وارد ظرف محصول گردید. پس از اتمام واکنش، جریان متان و یا گاز طبیعی قطع شده و به منظور خارج نمودن نانو لوله‌های کربنی باقی مانده در راکتور، تا دمای محیط با جریان گاز رقیق کننده سرد شد. محصول نهایی ابتدا با اسید کلریدریک غلیظ شستشو داده شده سپس فیلتر و سانتریفوژ شد و در نهایت در آن 120°C خشک شد. محصول نهایی توسط آنالیزگرهای کیفی و کمی XRD, SEM, Raman Spectroscopy, TGA مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

نانو لوله‌های کربنی تک دیواره به روش رسوب گذاری بخار هیدرو کربن‌ها بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO در راکتور بستر سیال تهیه شد. در ابتدا با انجام آزمایش سرد پارامترهای سیالیت برای کاتالیست به دست آمد. سپس اثر پارامترهای مختلفی مانند دما، مدت زمان واکنش، شیب دمایی، شدت جریان گاز، نوع گاز، نسبت منبع کربنی به هیدروژن و اندازه ذره‌های کاتالیست بر روی بازده و کیفیت نانو لوله‌های تولید شده در این راکتور مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور شناسایی پارامترهای مؤثر از روش طراحی آزمایش استفاده شد. در این روش نیاز به تعریف دو حد بالا و پایین برای هر یک از پارامترها می‌باشد که این حدود با توجه به تجربه‌ها و پژوهش‌های صورت گرفته تعیین شدند که در جدول ۱ آورده شده است. پس از تعیین حدود بالا و پایین، به منظور تعیین پارامترهای مؤثر در رشد نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش Plackett-Burman آزمایش‌ها طراحی و انجام شده است. جدول ۲ طراحی آزمایش را نشان می‌دهد. آنالیزهای گوناگون به منظور تعیین خواص نانولوله‌های تولید شده صورت گرفت.

جدول ۱- پارامترهای مؤثر در رشد.

پارامتر	حد بالا	حد پایین
CH_4/H_2	۱٫۱	۱٫۴
زمان واکنش (min)	۶۰	۳۰
دما ($^{\circ}\text{C}$)	۱۰۰۰	۹۰۰
شیب دمایی ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	۱۰	۷
شدت گاز (mL/min)	۳۶۰۰	۱۸۰۰
اندازه ذرات توده کاتالیست (mesh)	۲۰۰	۷۰
نوع گاز	متان	گاز طبیعی

آنالیز X-Ray به منظور تست کیفی رشد نانو لوله‌ها بر روی تمام نمونه‌ها انجام شد. پیک‌های نانو لوله کربنی در زوایای 26° - 25° و 43° درجه ظاهر می‌شود [۱۷]. که برای نمونه بهینه در شکل ۲ آورده شده است.

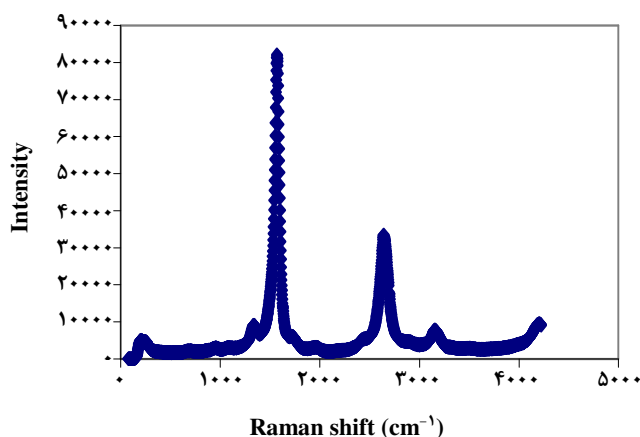
آنالیز رامان برای تعیین توزیع قطر نانولوله‌های تک دیواره (SWNT) و مشخصات کیفی محصول بر روی نمونه‌ها صورت گرفته است. از طرفی همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده، باند D در طول موج 1344 cm^{-1} بیانگر ساختارهای بی‌شکل کربن و نقص‌های شبکه‌ای است. باند G که در طول موج 1590 cm^{-1} ظاهر می‌شود مربوط به ساختارهای منظم کربن می‌باشد و باند G^* که در ناحیه 2670 ظاهر می‌شود و متمم باند G می‌باشد مربوط به شبکه‌های گرافیتی منظم است [۱۸].

نسبت شدت باند G به شدت باند D (IG/ID) بیانگر کیفیت محصولات می‌باشد. هر چه این نسبت بالاتر باشد نشانگر بالاتر بودن کیفیت محصول می‌باشد. که این نسبت برای نمونه‌های مختلف در آزمایش‌های مختلف محاسبه شد. نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که در جدول دیده می‌شود آزمایش شماره ۱ از کیفیت بسیار بالایی برخوردار است. شکل ۳ منحنی اسپکتروسکوپی رامان در محدوده شدت‌های پایین (RBM) را نشان می‌دهد. توزیع قطر نانو لوله‌های تک دیواره با توجه به آنالیز رامان در این محدوده و با استفاده از رابطه $\omega = 12.5 + 223.5/d$ که در آن d قطر نانو لوله‌ها بر حسب nm و ω تعداد امواج بر حسب Cm^{-1} می‌باشد که در جدول ۲ آورده شده است.

از آنجا که قطر نانولوله‌های تک دیواره در شرایط عملیاتی مختلف انجام شده بسیار نزدیک به هم می‌باشد،

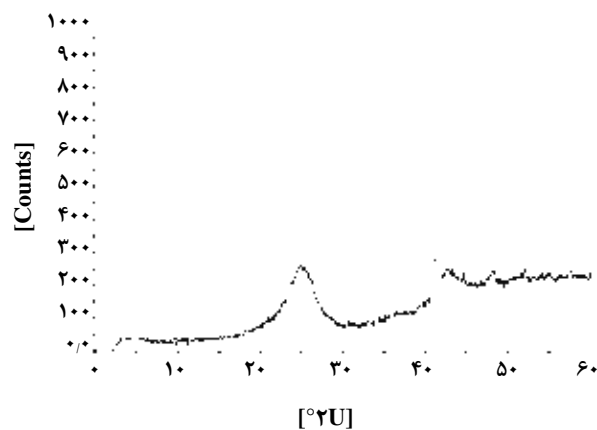
جدول ۲- ماتریس طراحی به روش Plackett-Burman

شماره آزمایش	دما (°C)	شدت جریان گاز (mL/min)	شیب دمایی (°C/min)	نسبت گاز هیدروکربنی به گاز رقیق کننده	اندازه ذره‌های کاتالیست (mm)	زمان واکنش (min)	نوع منبع کربنی
۱	۱۰۰۰	۱۸۰۰	۷	۱:۱	۰٫۲۱۲	۳۰	متان
۲	۹۰۰	۱۸۰۰	۱۰	۱:۱	۰٫۲۱۲	۶۰	گاز طبیعی
۳	۱۰۰۰	۳۶۰۰	۷	۱:۴	۰٫۲۱۲	۶۰	گاز طبیعی
۴	۱۰۰۰	۱۸۰۰	۱۰	۱:۱	۰٫۰۷۵	۳۰	گاز طبیعی
۵	۹۰۰	۳۶۰۰	۱۰	۱:۱	۰٫۲۱۲	۶۰	متان
۶	۱۰۰۰	۳۶۰۰	۷	۱:۱	۰٫۰۷۵	۶۰	گاز طبیعی
۷	۱۰۰۰	۱۸۰۰	۱۰	۱:۴	۰٫۰۷۵	۶۰	متان
۸	۱۰۰۰	۳۶۰۰	۱۰	۱:۴	۰٫۲۱۲	۳۰	متان
۹	۹۰۰	۳۶۰۰	۱۰	۱:۴	۰٫۰۷۵	۳۰	گاز طبیعی
۱۰	۹۰۰	۳۶۰۰	۷	۱:۱	۰٫۰۷۵	۳۰	متان
۱۱	۹۰۰	۱۸۰۰	۷	۱:۴	۰٫۰۷۵	۶۰	متان
۱۲	۹۰۰	۱۸۰۰	۷	۱:۴	۰٫۲۱۲	۳۰	گاز طبیعی



شکل ۳- تصویر اسپکتروسکوپی رامان نانو لوله کربنی تولیدی در راکتور بستر سیال در شرایط بهینه دما 1000°C ، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان گاز 1800 mL/min ، شیب دمایی 7°C/min ، اندازه ذره‌ها $212\mu\text{m}$ و نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن برابر با یک.

در محیط اکسیژن تا دمای 800°C گرما داده شدند. کربن آمورف در دمای 450°C و نانولوله های کربنی تک دیواره در بازه $500 - 600^{\circ}\text{C}$ از بین می‌روند. و نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در دمای 700°C شروع به سوختن می‌کنند. بر این اساس درصد مواد کربنی مختلف به دست آمد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده مشاهده می‌شود که تأثیر پارامترهای بررسی شده بر روی



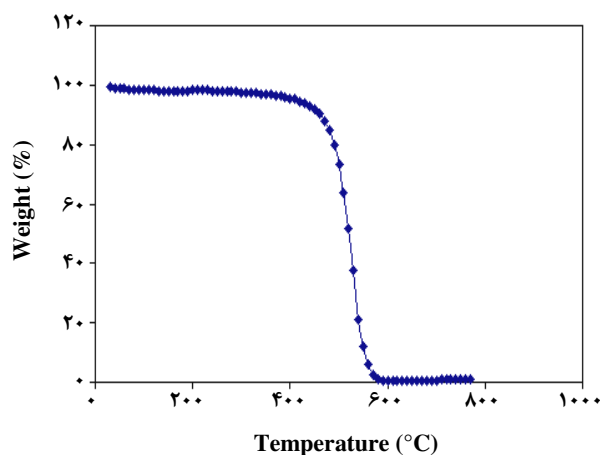
شکل ۲- آنالیز X-Ray نمونه نانو لوله کربنی رشد داده شده در راکتور بستر سیال در شرایط دما 1000°C ، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان گاز 1800 mL/min ، شیب دمایی 7°C/min ، اندازه ذره‌ها $212\mu\text{m}$ و نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن برابر با یک.

مشخص می‌شود که تأثیر پارامترهای انتخابی در بازه ذکر شده بر روی اندازه قطر SWNTها قابل اغماض بوده و عامل کنترل کننده قطر، علاوه بر شرایط عملیاتی ذکر شده، پارامترهای ساخت کاتالیست و شرایط دمایی احیاء می‌باشد.

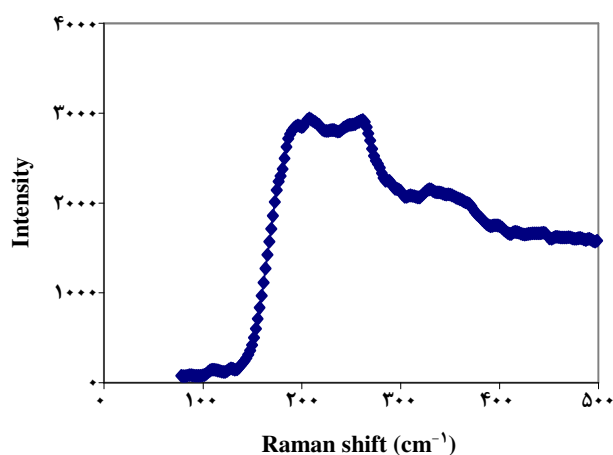
به منظور تعیین کیفیت و درصد خلوص فراورده‌های تولیدی در شرایط بررسی شده از آنالیز TGA استفاده شده است. نمونه‌ها

جدول ۳- نتیجه‌های آنالیز اسپکتروسکوپی رامان نمونه‌ها.

شماره آزمایش	I_G/I_D	قطر نانو لوله های تک دیواره (nm)
۱	۹,۷۵	۰,۹۲
۲	۳	۰,۹۵
۳	۳,۵	۰,۹۳
۴	۱,۶۲	۰,۹۳۵
۵	۳,۴۴	۰,۹۸
۶	۵	۰,۹۴
۷	۳,۸۳	۱,۰۴
۸	۵,۱۵	۰,۹۹
۹	۲	۰,۹۴
۱۰	۷	۰,۹۳
۱۱	۳,۵۶	۰,۹۸
۱۲	۴,۷۲	۰,۹۹



شکل ۵ - منحنی TGA نمونه تهیه شده در شرایط بهینه در شرایط بهینه دما 1000°C ، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان گاز 1800 mL/min ، گاز متان، شیب دمایی 7°C/min ، اندازه ذره‌ها $212\mu\text{m}$ و نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن برابر با یک.



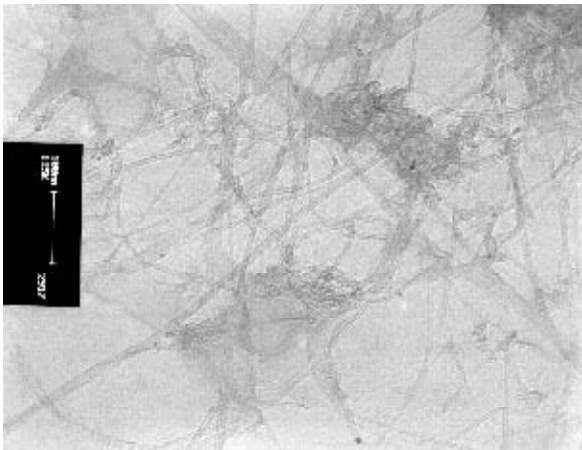
شکل ۴- اسپکتروسکوپی رامان در شدت‌های پایین برای نمونه نانو لوله کربنی تک دیواره در شرایط بهینه دما 1000°C ، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان گاز 1800 mL/min ، گاز متان، شیب دمایی 7°C/min ، اندازه ذره‌ها $212\mu\text{m}$ و نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن برابر با یک.

آنالیز SEM بر روی بهترین نمونه بدون حذف کاتالیست در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود نانولوله‌ها با کیفیت بالا بر روی کاتالیست رشد داده شده است.

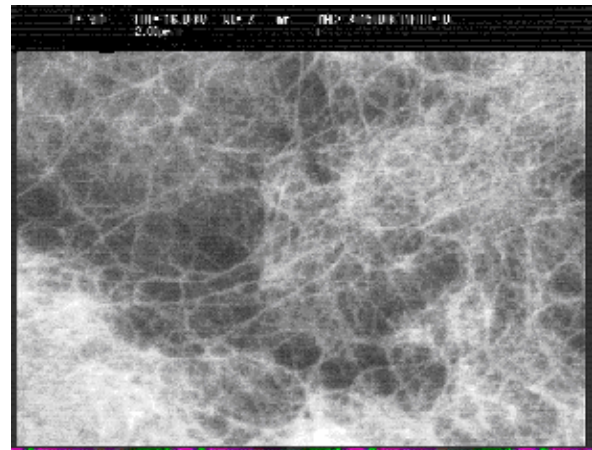
به منظور تعیین قطر و نوع نانو لوله های تولیدی آنالیز TEM بر روی فراورده‌های تولیدی انجام گرفت. تصویر TEM برای بهترین شرایط در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به شکل دیده می‌شود که نانو لوله‌ها به صورت تک دیواره و به دو شکل تک لوله‌ای و دسته‌ای از لوله‌ها رشد یافته است قطر خارجی

کیفیت فراورده مشهود می‌باشد. در شرایط بهینه میزان نانو لوله کربنی تک دیواره در محصول ۹۱٪ و میزان کربن آمورف آن ۸٪ و باقی مانده آن ناخالصی فلزی بوده است که منحنی آن در شکل ۴ آورده شده است.

بازدهی رشد نانو لوله های کربنی نیز برای نمونه انجام شده با استفاده از رابطه وزن کاتالیست / (وزن اولیه کاتالیست - وزن کاتالیست همراه با نانو لوله رشد داده) = بازدهی نیز محاسبه شد که در بهترین شرایط بازدهی ۳۰٪ به دست آمد.



شکل ۷ - تصویر TEM از نمونه نانو لوله کربنی تک دیواره در شرایط بهینه دما 1000°C ، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان گاز 1800 mL/min ، گاز متان، شیب دمایی 7°C/min ، اندازه ذره‌ها $212\text{ }\mu\text{m}$ و نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن برابر با یک.



شکل ۶ - تصویر SEM از نمونه نانو لوله کربنی تک دیواره تولیدی در شرایط بهینه دما 1000°C ، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان گاز 1800 mL/min ، گاز متان، شیب دمایی 7°C/min ، اندازه ذره‌ها $212\text{ }\mu\text{m}$ و نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن برابر با یک.

شیب دمایی در محدوده 10°C - 7°C بررسی شد. شیب‌های پایین‌تر به دلیل افزایش مدت زمان احیاء کاتالیست مناسب‌تر بود. زمان واکنش در محدوده 30 - 60 min مورد آزمایش قرار گرفت. زمان پایین‌تر به علت کاهش میزان کک و افزایش کیفیت محصول به عنوان مقدار بهینه گزارش شده است.

دانه بندی کاتالیست در محدوده $212\text{ }\mu\text{m}$ - $75\text{ }\mu\text{m}$ بوده که دانه‌های کاتالیست با اندازه $212\text{ }\mu\text{m}$ به دلیل سیالیت بهتر و کنترل بهتر زمان ماند در راکتور نتیجه‌های بهتری به دست آمد. نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن در بازه $1/1$ - $1/4$ انتخاب شد و با نسبت $1/1$ نتیجه‌های بهتری به دست آمد. در نتیجه بهینه‌سازی پارامترها، بهترین شرایط رشد نانو لوله‌های کربنی تک دیواره به صورت دما 1000°C ، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان گاز 1800 mL/min ، گاز متان، شیب دمایی 7°C/min ، اندازه ذره‌ها $212\text{ }\mu\text{m}$ و نسبت گاز منبع هیدروکربنی به گاز هیدروژن برابر با یک به دست آمد.

تشکر و قدردانی

از پژوهشگاه صنعت نفت به خاطر حمایت کامل در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

این نانو لوله‌های تک دیواره ۳ نانو متر قطر داخلی آن ۱ نانومتر می‌باشد که آنالیز اسپکتروسکوپی رامان نیز این نتیجه را تأیید می‌نماید.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که راکتور بستر سیال انتخاب مناسبی برای افزایش مقیاس تولید نانو لوله‌های کربنی بوده است و تولید پیوسته این مواد را فراهم می‌سازد. با محاسبه اثر پارامترهای مختلف بر روی کیفیت و بازده فراورده‌ها، مقدار بهینه هر کدام از پارامترها به دست آمد. دما در بازه 900 - 1000°C مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که در دمای بالاتر به دلیل آنکه ساختار کریستالی بهتر صورت می‌گیرد و همچنین احتمال تشکیل نقص‌های شبکه‌ای کمتر می‌شود در نتیجه نانولوله‌هایی با کیفیت و بازده بالاتر به دست می‌آید.

شدت جریان گاز در محدوده 1800 - 3600 mL/min مورد آزمایش قرار گرفت که این اعداد با توجه به حداقل سرعت مورد نیاز برای سیال‌سازی انتخاب شدند و در شدت جریان‌های پایین‌تر به دلیل افزایش زمان اقامت و ایجاد فرصت کافی برای رشد نانو لوله‌ها نتیجه‌های بهتری به دست آمد.

دو نوع منبع هیدروکربنی گاز متان و گاز طبیعی انتخاب شد که گاز متان به دلیل بالا تر بودن خلوص آن نتیجه‌های بهتری در بر داشت.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۰/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۰/۲۸

مراجع

- [1] Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**, p. 56 (1991).
- [2] Delgado J.J., Vieira R., Rebmann G., Su D.S., Keller N., Ledoux M.J., Schlogl R., Supported Carbon Nanofibers for the Fixed-Bed Synthesis of Styrene, *Carbon*, **44**(4), p. 809 (2006).
- [3] Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes, *Nature*, **358**, 220, (1992).
- [4] Shi Z.J., Lian Y.F., Zhou X.H., Gu Z.N., Zhang Y.G., Iijima S. et al, Mass Production of Single-Wall Carbon Nanotubes by Arc Discharge Method, *Carbon*, **37**(9), p. 1449 (1993).
- [5] Liu C., Cong H.T., Li F., Semi-Continuous Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by a Hydrogen Arc Discharge Method, *Carbon*, **37**(11), p. 1865 (1999).
- [6] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization, *Chem Phys Lett*; **243**, p. 49 (1995).
- [7] Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J. et al., Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*, **273**, p. 483 (1996).
- [8] Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B., Bernaerts D., Lucas A.A., Fe-Catalyzed Carbon Nanotubes Formation, *Carbon*, **34**(10), p. 1249 (1996).
- [9] Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B., Siska A., Kiricsi I., Production of Nanotubes by the Catalytic Decomposition of Different Carbon-Containing Compounds, *Appl Catal A*, **199**(2), p. 245 (2000).
- [10] Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W., Wang J.H., Bush P., Siegal M.P., et al., Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass, *Science*; **282**, p. 1105 (1998).
- [11] Li Y.D., Chen J.L., Qin Y.N., Chang L., Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane of a Nickel-Based Catalyst, *Energy Fuels*, **14**(6), p. 11888 (2000).
- [12] Meier A., Kirillov V.A., Kushinov G.G., Mogilnykh Y.I., Reller A., Steinfeld A., et al., Splar Thermal Decomposition of Hydrocarbons and Carbon Monoxide for the Production of Catalytic Filamentous Carbon, *Chem Eng Sci*; **54**, p. 3341 (1998).
- [13] Venegoni D., Serp Ph., Feurer R., Kihn Y., Vahlas C., Kalck Ph., Parametric Study for the Growth of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Decomposition in a Fluidized Bed Reactor, *Carbon*, **40**, p. 1799 (2002).
- [14] Wang Y., Wei F., Luo G., Yu H., Gu., The Large Scale Production of Carbon Nanotubes in a Nano-Agglomerate Fluidized Bed Reactor, *Chemical Physics Letters*, **364**, p. 568 (2002).
- [15] Qian W.Z., Wei F., Wang Z.W., Liu T., Deng X.Y., Yu H. et al., Production of Carbon Nanotubes in a Packed Bed and a Fluidized Bed, *AIChE J*, **49**(3), p. 619 (2003).
- [16] Hsieh C.T., Lin Y.T., Chen W.Y., Wei J.L., Parameter Setting on Growth of Carbon Nanotubes over Transition Metal/Alumina Catalysts in a Fluidized Bed Ractor, *Powder Technology*, **192**, p. 16 (2009).

- [17] Pak T.J., Banerjee S., Benny T.H., Wong S.S., Purification Strategies and Purity Visualization Techniques for Single-Walled Carbon Nanotubes, *J.Mater.Chem.*, **16**, p. 141 (2006).
- [18] Cuesta A., Dhamelinourt P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tason J.M.D., Raman Microprobe Studies on Carbon Materials, *carbon*, **32**, p. 1523 (1994).
- [19] Mamedov A.A., Kotov N.A., Prato M., Guldi D.M., Wicksted J.P., Hirsh A., Molecular Design of Strong Single-Wall Carbon Anotube/Polyelectrolyte Multilayer Composites. *Nat. Mater.*, **1**, p. 190 (2002).