

Tổng hợp với hiệu suất cao carbon nano ống bằng phương pháp lắng đọng từ pha hơi và sử dụng hơi nước

Trương Hữu Trì, Bùi Thị Lập, Nguyễn Đình Lâm*

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

Ngày nhận bài 8/7/2017; ngày chuyển phản biện 12/7/2017; ngày nhận phản biện 7/8/2017; ngày chấp nhận đăng 16/8/2017

Tóm tắt:

Trong hơn 2 thập niên vừa qua, vật liệu carbon nano ống (CNTs) đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới. Nhờ vào những tính chất đặc biệt mà chúng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Ở nghiên cứu này, CNTs được tổng hợp bằng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi (CVD - Chemical vapor deposition) trên chất xúc tác Fe/ γ - Al_2O_3 sử dụng khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) làm nguồn carbon và có sự tham gia của hơi nước thay cho hydro trong môi trường phản ứng với chức năng làm sạch sản phẩm. Hiệu suất thu sản phẩm lên đến 434% khối lượng so với khối lượng của xúc tác được sử dụng sau 2 giờ tổng hợp. Ảnh thu được bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy sản phẩm CNTs có đường kính ống khá đồng nhất. Diện tích bề mặt riêng BET của sản phẩm được xác định bằng phương pháp hấp phụ, giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ. Ngoài ra, mức độ khuyết tật của vật liệu CNTs đã được đánh giá bằng quang phổ Raman và thành phần nguyên tố được phân tích bằng quang phổ điện tử tia X (XPS).

Từ khóa: BET, CNTs, phương pháp CVD, Raman, SEM, TEM, XPS.

Chỉ số phân loại: 2.9

Giới thiệu chung

CNTs đã nhận được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong hơn 2 thập niên vừa qua nhờ các tính chất vật lý cũng như hóa học ưu việt của chúng [1]. Các kết quả nghiên cứu được công bố cho thấy, loại vật liệu này có thể ứng dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau như làm chất mang cho xúc tác trong các phản ứng hóa học, thiết bị điện tử, lưu trữ năng lượng, làm sạch nước [1-3]. Với những triển vọng trong nghiên cứu và ứng dụng như vừa nêu, loại vật liệu này đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như sử dụng hồ quang điện [4], cắt bằng tia laser [5] hay phương pháp CVD các hợp chất có chứa carbon với sự có mặt của xúc tác kim loại [6]. Trong đó, CVD là phương pháp thường được sử dụng vì có nhiều ưu điểm như nhiệt độ tiến hành của quá trình thấp hơn so với các phương pháp khác, dễ triển khai ở quy mô lớn với chi phí thấp [1].

Ở phương pháp CVD, carbon được sử dụng có thể từ nhiều nguồn khác nhau, tồn tại ở trạng thái khí như ethane [7, 8], ethyne [9], acetylene [10], ở trạng thái lỏng như ethanol [11], xylene [12] và có thể ở dạng rắn như naphthalene, anthracene [13]. Xúc tác sử dụng cho quá trình tổng hợp là các kim loại chuyển tiếp như sắt (Fe), coban (Co), các xúc tác có thể được dùng trực tiếp hoặc đưa lên trên các chất mang khác nhau như oxide nhôm,

oxide silic [10, 14]. Trong quá trình tổng hợp, cùng với quá trình tạo thành CNTs, các sản phẩm của carbon không mong muốn khác như carbon ở dạng vô định hình hoặc carbon ở dạng hạt (particles) cũng được hình thành, làm giảm độ tinh khiết của sản phẩm, do đó làm giảm chất lượng của CNTs thu được [15-17]. Để khắc phục nhược điểm này có nhiều giải pháp khác nhau, được chia làm 2 nhóm chính. Ở nhóm giải pháp thứ nhất, sản phẩm sau khi tổng hợp sẽ được loại bỏ các thành phần không mong muốn bằng quá trình oxy hóa [12] hay quá trình thủy nhiệt [18], còn trong nhóm giải pháp thứ 2 thì quá trình tổng hợp CNTs và làm sạch được tiến hành đồng thời. Ở nhóm giải pháp thứ 2 này, nguồn khí cung cấp carbon được đưa vào thiết bị phản ứng dưới dạng hỗn hợp với khí hydro và các khí trơ khác [7, 12, 18]. Khi đó, sản phẩm thu được sẽ có độ tinh khiết cao hơn nhờ vào sự pha loãng nồng độ của carbon trong môi trường phản ứng. Ngoài ra, ở nhiệt độ cao, khí hydro có thể tác dụng với carbon ở dạng vô định hình hoặc ở dạng hạt để tạo thành dạng hợp chất khác, các chất này sẽ theo dòng khí thoát ra khỏi sản phẩm CNTs, làm tăng độ sạch của sản phẩm cuối cùng. So với phương pháp làm sạch sau khi tổng hợp, phương pháp làm sạch đồng thời sẽ hiệu quả hơn và giá thành thấp hơn [19]. Tuy vậy, sự có mặt của hydro trong môi trường phản ứng ở nhiệt độ cao gây nguy cơ cháy nổ nếu có sự rò rỉ không khí, do đó việc thay thế hydro bằng một tác nhân làm sạch

*Tác giả liên hệ: Email: ndlam@dut.udn.vn

Highly efficient water-assisted synthesis of carbon nanotubes by the chemical vapor deposition method

Huu Tri Truong, Thi Lap Bui, Dinh Lam Nguyen*

University of Science and Technology, The University of DaNang

Received 8 July 2017; accepted 16 August 2017

Abstract:

Carbon nanotubes (CNTs) have attracted the scientific community over two last decades. Due to their novel properties, carbon nanotubes have been applied in different areas. In this research, carbon nanotubes were synthesized on Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst by the chemical vapor deposition (CVD) method using liquefied petroleum gas (LPG) as a carbon source and steam instead of hydrogen in the reaction medium. The steam plays a role as a cleaning agent for the product. The CNTs yield of this synthesis process is high, up to 434% in mass in relation to the used mass of catalyst under 2 hours of synthesis. The images obtained by scanning electron microscopy (SEM) and transparent electron microscopy (TEM) showed that the obtained product was carbon nanotubes with quite homogeneous diameters. The BET specific surface area of the obtained product was determined by nitrogen isothermal adsorption-desorption using the Brunauer-Emmett-Teller method. In addition, the structural defects of CNTs were characterized by Raman spectroscopy, and the elemental composition was analyzed by X-ray electron spectroscopy (XPS).

Keywords: BET, CNTs, CVD method, Raman, SEM, TEM, XPS.

Classification number: 2.9

khác có mức độ rủi ro thấp hơn là rất cần thiết khi triển khai sản xuất với số lượng lớn. Việc sử dụng hơi nước thay thế cho hydro là một trong những phương án có tính khả thi cao. Khi phân tích vai trò của nước trong quá trình tổng hợp CNTs bằng phương pháp CVD cho thấy, sự có mặt của hơi nước sẽ tạo ra môi trường oxy hóa yếu ở nhiệt độ cao cho phép làm sạch sản phẩm và hạn chế khuyết tật trong cấu trúc mạng tinh thể (structural defects) của CNTs hình thành [15, 16]. Ngoài ra, nước còn có vai trò kéo dài thời gian phát triển của CNTs nên sản phẩm thu được có kích thước dài hơn.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày kết quả tổng hợp CNTs bằng phương pháp CVD trên xúc tác Fe/ γ -Al₂O₃, với nguồn carbon được sử dụng là khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) - nguồn nguyên liệu phổ biến ở Việt nam, và sử dụng hơi nước làm tác nhân làm sạch. Sản phẩm CNTs được đánh giá các đặc trưng bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ, xử lý số liệu theo lý thuyết BET (Brunauer - Emmett - Teller), quang phổ điện tử tia X (XPS: X - Ray Photoelectron Spectroscopy), kính hiển vi điện tử quét (SEM: Scanning Electron Microscopy), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM: Transmission Electron Microscopy) và quang phổ Raman nhằm khảo sát tính chất, hình thái bề mặt và vi cấu trúc cũng như thành phần nguyên tố của CNTs.

Thực nghiệm

Tổng hợp xúc tác

Nguyên vật liệu ban đầu: Tiền chất của pha hoạt tính được sử dụng là muối nitrat sắt (Fe(NO₃)₃·9H₂O) có độ tinh khiết trên 98%; chất mang được sử dụng là γ -Al₂O₃ (CK 300B Ketjen) có bề mặt riêng 220 m²/g, chất mang ở dạng ép đùn có đường kính 1 mm và chiều dài 3 mm sẽ được nghiền nhỏ nhằm thu được các hạt có kích thước nằm trong khoảng 40-80 μ m. Nguồn carbon được sử dụng trong nghiên cứu này là LPG được cung cấp bởi Tổng công ty PVGas, đạt tiêu chuẩn TCVN 6486:2008, có thành phần các hợp chất hydrocarbon được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-2163 (tương ứng với tiêu chuẩn TCVN 8360), với hàm lượng pentane và các hợp chất hydrocarbon nặng hơn nhỏ hơn 2%mol, hàm lượng các hợp chất olefin nhỏ hơn 10%mol, hàm lượng butadien nhỏ hơn 0,5%mol, ngoài ra hàm lượng lưu huỳnh tổng nhỏ hơn 140 mg/kg theo tiêu chuẩn ASTM D-2784.

Quá trình tổng hợp xúc tác: Xúc tác được chuẩn bị bằng phương pháp tẩm ướt theo bốn công đoạn sau:

- Đưa pha hoạt tính lên bề mặt chất mang: Trước hết muối nitrat sắt được hòa tan trong nước cất, sau đó dùng

pipet để đưa dung dịch muối thấm lên bề mặt chất mang, tiếp theo chất mang đã được thấm dung dịch muối sẽ được sấy khô. Quá trình này được lặp lại vài lần để bảo đảm toàn bộ bề mặt xúc tác được thấm đều.

- Sấy khô: Đưa chất mang đã được thấm muối vào tủ sấy để được sấy khô ở 110°C trong 14 h.

- Nung: Quá trình này được thực hiện ở 350°C trong 4 h trong không khí nhằm chuyển muối sang dạng oxide tương ứng;

- Khử: Quá trình này được thực hiện ở 400°C trong 2 h trong dòng khí H₂ nhằm chuyển oxide sắt sang sắt kim loại, quá trình được thực hiện ngay trong thiết bị tổng hợp CNTs nhằm tránh cho Fe bị oxy hóa trở lại nếu bị tiếp xúc với không khí.

Tổng hợp CNTs bằng phương pháp CVD

Nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là LPG, H₂, N₂ và H₂O. Trước khi đi vào hệ thống, các khí được đưa qua lưu lượng kế để đo lưu lượng. Chất xúc tác Fe/γ-Al₂O₃ (hàm lượng của pha hoạt tính bằng 20% khối lượng) được phân tán đều trên bề mặt của thuyền bằng sứ, rồi đặt vào trong ống phản ứng bằng thạch anh (quartz) có đường kính 42 mm và chiều dài 1600 mm đã được đặt trong lò gia nhiệt. Khí N₂ được sử dụng (với lưu lượng 100 ml/phút) để đuổi không khí trong hệ thống trong thời gian 1 h, sau đó được thay bằng khí H₂ (với lưu lượng 100 ml/phút) và tiến hành nâng nhiệt độ của hệ thống lên nhiệt độ khử xúc tác ở 400°C, quá trình khử được thực hiện trong 2 h. Sau đó, khí H₂ được thay bằng N₂, tiếp tục gia nhiệt hệ thống với tốc độ 10°C/phút đến nhiệt độ tổng hợp CNTs. Khi đã đạt nhiệt độ mong muốn, hỗn hợp khí tổng hợp gồm LPG và N₂ được sục qua bình đựng nước nhằm bảo hòa hơi nước trong nguyên liệu rồi đi vào thiết bị tổng hợp. Bình đựng nước sử dụng ở nghiên cứu này là bình 2 cổ, một cổ có ống dẫn nhằm đảm bảo cho hỗn hợp khí được sục vào trong nước, cổ còn lại để dẫn hỗn hợp khí và hơi nước ra ngoài, bình này đặt trong phòng thí nghiệm nên nhiệt độ của nước trong bình được xem là bằng với nhiệt độ trong phòng thí nghiệm. Quá trình tổng hợp được tiến hành trong 2 h, sau đó hệ thống được làm lạnh đến nhiệt độ môi trường dưới dòng khí nitơ, rồi tiến hành thu gom sản phẩm và cân khối lượng thu được. Phần trăm lượng sản phẩm tạo thành được tính theo công thức sau:

$$\% \text{CNTs} = \frac{w_1 - w_2}{w_2} \cdot 100 \quad (1)$$

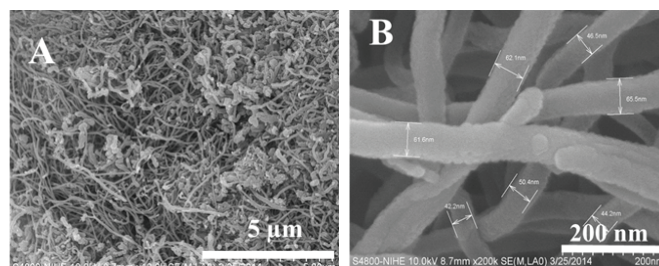
Trong đó, %CNTs là tỷ lệ CNTs tổng hợp được (% khối lượng); w₁ là tổng khối lượng của mẫu thu gom được (g); w₂ là khối lượng của xúc tác sử dụng (g).

Phân tích và đánh giá đặc trưng của CNTs

Trước hết sản phẩm từ quá trình tổng hợp được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị FESEM-S-4800 và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị JEM1010-JEOL, nhằm quan sát hình thái bề mặt và vi cấu trúc. Tiếp đến, sản phẩm được phân tích quang phổ Raman trên máy RENISHAW nhằm xác định đặc trưng về mức độ khuyết tật trong cấu trúc (mức độ này được tính bằng tỷ số cường độ I_D/I_G, với I_D và I_G là cường độ pic tại đỉnh D và G). Quang phổ điện tử tia X (XPS) được đo trên máy Multilab 2000 (Thermo Electron) với điện cực Al Kα (hν = 1486,6 eV) nhằm phân tích thành phần nguyên tố của carbon và oxy trên bề mặt sản phẩm. Cuối cùng, bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ, xử lý số liệu theo lý thuyết BET (Brunauer - Emmett - Teller) trên thiết bị ASAP-2020.

Kết quả và thảo luận

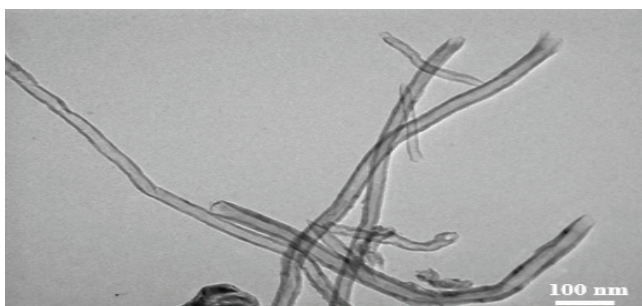
Ở nhiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành quá trình tổng hợp CNTs ở nhiệt độ 650°C với lưu lượng 100 ml/phút, tỷ lệ LPG/N₂ là 3:7. Cân sản phẩm thu được để xác định tổng khối lượng thu được sau phản ứng, sử dụng công thức (1) để tính toán tỷ lệ sản phẩm tạo thành so với lượng xúc tác sử dụng. Kết quả cho thấy, tỷ lệ sản phẩm tạo thành rất cao, đạt 434% khối lượng so với khối lượng xúc tác đã sử dụng. Để đánh giá tính chất của sản phẩm thu được, trước hết nhóm tác giả tiến hành chụp ảnh mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét, ảnh SEM được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Ảnh kính hiển vi điện tử quét.

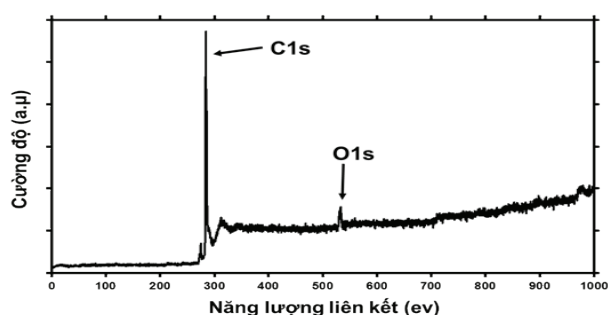
Quan sát ảnh SEM của sản phẩm trên hình 1A cho thấy, sản phẩm có hình thái bên ngoài hoàn toàn giống với CNTs đã được công bố [8, 20], có kích thước đồng đều với mật độ rất cao bên cạnh hình ảnh của một số cấu trúc khác đến từ xúc tác hoặc các dạng carbon khác. Theo tác giả Sylvain và các cộng sự [15], thành phần carbon khác có thể là carbon vô định hình hoặc carbon ở dạng hạt nhỏ (particles). Hình 1B trình bày ảnh với mức độ phân giải cao cho thấy mức độ đồng đều về kích thước của sản phẩm, đường kính ngoài của các ống nằm trong khoảng từ 42-65 nm.

Để thấy rõ hơn hình dạng của CNTs, nhóm tác giả đã tiến hành chụp ảnh sản phẩm bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kết quả trình bày trên hình 2. Từ ảnh thu được cho phép khẳng định sản phẩm thu được ở dạng ống.



Hình 2. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua.

Thành phần nguyên tố của sản phẩm tạo thành được xác định thông qua kết quả phân tích mẫu bằng quang phổ điện tử tia X, giản đồ quang phổ được trình bày ở hình 3. Thông qua giản đồ quang phổ XPS thu được cho thấy, trong thành phần của sản phẩm ngoài carbon thì oxy cũng đã xuất hiện trong sản phẩm.



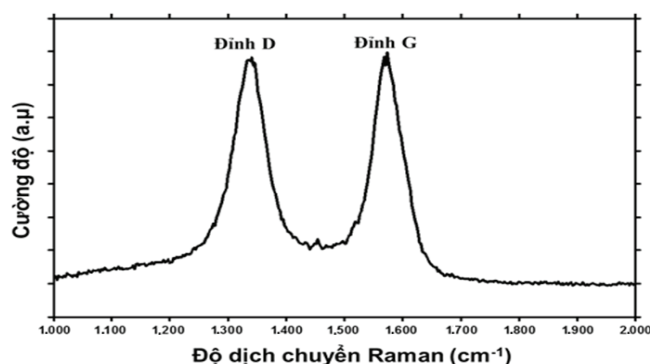
Hình 3. Giản đồ quang phổ XPS.

Tính toán thành phần nguyên tố của các cấu tử trong sản phẩm CNTs dựa vào giản đồ XPS, kết quả được trình bày ở bảng 1. Như vậy, ngoài thành phần chính là carbon thì oxy cũng chiếm một hàm lượng nhỏ trong thành phần sản phẩm. So với kết quả được công bố trước của cùng tác giả [7] thì hàm lượng oxy trong CNTs tăng từ 3,7 đến 6,5%kl. Sự gia tăng hàm lượng oxy trong CNTs có thể giải thích là do sự có mặt của oxy trong hơi nước, tuy nhiên để khẳng định được điều này cần có thêm nhiều nghiên cứu chuyên sâu khác.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố của carbon và oxy thu được bằng phân tích XPS.

Thành phần nguyên tố (% khối lượng)	
Carbon	Oxy
93,5	6,5

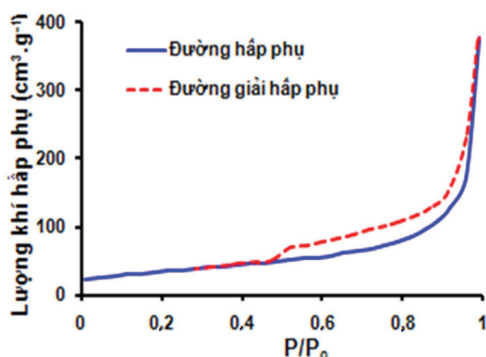
Tiến hành phân tích sản phẩm bằng phổ Raman, kết quả được trình bày trên hình 4. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, đỉnh D (ở số sóng 1356 cm^{-1}) đặc trưng cho mức độ khuyết tật trong mạng lưới cấu trúc của CNTs và sự có mặt của các dạng tồn tại khác của carbon như carbon vô định hình hoặc carbon ở dạng hạt rắn, đỉnh G (ở số sóng 1592 cm^{-1}) đặc trưng cho cấu trúc mạng lưới tinh thể của sản phẩm [9, 11]. Do đó, tỷ số cường độ I_D/I_G được sử dụng để đánh giá mức độ khuyết tật của sản phẩm, tỷ số này càng lớn thì mức độ khuyết tật càng cao và ngược lại. Tính toán tỷ lệ cường độ I_D/I_G đối với CNTs, giá trị thu được bằng 0,96 chứng tỏ tồn tại các khuyết tật trong cấu trúc mạng lưới tinh thể của CNTs và cũng có thể đến từ các dạng khác của carbon trong sản phẩm thu được. So sánh tỷ lệ cường độ I_D/I_G của CNTs thu được trong nghiên cứu này với giá trị của CNTs thu được khi tổng hợp ở 700°C trong nghiên cứu của Dikio và các cộng sự [21] thì tỷ lệ này rất gần nhau. Tuy nhiên, khi so sánh với kết quả của nhóm Liu và các cộng sự [15], tỷ số I_D/I_G thu được ở nghiên cứu này khá lớn (0,96 so với 0,41).



Hình 4. Giản đồ độ dịch chuyển Raman.

Có nhiều nguyên nhân dẫn đến sự khác nhau trong mức độ khuyết tật của sản phẩm, ngoài yếu tố thành phần khí mang (ở nghiên cứu này không có mặt hydro như trong nghiên cứu của Liu) thì một nguyên nhân quan trọng khác là nhiệt độ tiến hành phản ứng, 650°C ở nghiên cứu này so với 850°C ở nghiên cứu của Liu. Ở nghiên cứu của Murphy [22], nhóm tác giả đã tiến hành xử lý làm sạch CNTs với nguyên liệu ban đầu có thành phần 85% CNTs, 10% carbon vô định hình và 5% NiO và FeO, tác nhân được sử dụng cho quá trình làm sạch là acid HNO_3 nồng độ 70%. Kết quả tính toán tỷ lệ cường độ I_D/I_G của mẫu trước và sau xử lý cho thấy tỷ lệ này đã giảm từ 1,21 về 0,97. Sự thay đổi tỷ lệ cường độ này cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Roberta và các cộng sự [23] khi hàm lượng CNTs trong mẫu phân tích tăng lên thì tỷ số này giảm xuống. Như vậy, với kết quả của 2 nhóm nghiên cứu vừa nêu thì có thể thấy hàm lượng của thành phần carbon không phải CNTs trong mẫu phân tích như carbon vô định

hình hay carbon ở dạng hạt có ảnh hưởng lớn đến giá trị tỷ lệ cường độ I_D/I_G thu được. Do đó, khi tiến hành quá trình tổng hợp ở nhiệt độ cao thì tốc độ phản ứng của hơi nước và carbon vô định hình hoặc carbon ở dạng hạt sẽ tăng lên, kết quả làm cho sản phẩm có độ tinh khiết tăng lên và góp phần làm giảm tỷ lệ cường độ I_D/I_G .



Hình 5. Đường hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ.

Bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ, giá trị BET thu được bằng $124 \text{ m}^2/\text{g}$. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ của sản phẩm được trình bày trên hình 5. Kết quả này cho thấy có sự xuất hiện một vòng trễ kiểu IV theo phân loại của IUPAC. Vì vậy, có thể khẳng định rằng CNTs thu được là một loại vật liệu mao quản.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả bước đầu đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu carbon nano ống CNTs có hiệu suất cao trên xúc tác là $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ nguồn nguyên liệu là LPG sử dụng hơi nước (đóng vai trò tác nhân làm sạch). Việc sử dụng hơi nước thay cho hydro trong nguyên liệu như các kỹ thuật sản xuất CNTs truyền thống sẽ làm giảm rủi ro cháy nổ và góp phần giảm giá thành sản phẩm. CNTs thu được đã được đánh giá các đặc trưng quan trọng và xác nhận cấu trúc nano ống bằng ảnh TEM. Kết quả bước đầu thu được ở nghiên cứu này mở ra một hướng nghiên cứu mới trong việc sử dụng hơi nước để tổng hợp, điều chỉnh kích thước ống của loại vật liệu CNTs và là tiền đề để chế tạo vật liệu CNTs với số lượng lớn phục vụ các ứng dụng trong nghiên cứu và sản xuất công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Takashi Onoe, Shinji Iwamoto, Masashi Inoue (2007), "Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT", *Catalysis Communications*, **8**, pp.701-706.
- [2] G. Louie, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Eds.) (2001), "Carbon Nano-tubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications", *Springer*, New York.
- [3] N.Z. Muradov, T.N. Veziroglu (2005), "From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy", *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**(3), pp.225-237.
- [4] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan (1992), "Large-scale synthesis of carbon

nanotubes", *Nature*, **358**, p.220-222.

- [5] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley (1995), "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chem. Phys. Lett.*, **243**, pp.49-54.
- [6] S. Cui, C.Z. Lu, Y.L. Qiao, L. Cui (1999), "Large-scale preparation of carbon nanotubes by nickel catalyzed decomposition of methane at 600°C ", *Carbon*, **37**(12), pp.2070-2073.
- [7] Trương Hữu Trì (2014), "Tổng hợp carbon nano ống bằng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi sử dụng ethane làm nguồn carbon", *Tạp chí Khoa học công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, **7**(80), tr.63-66.
- [8] G. Giuseppe, V. Ricardo, A. Julien, N. Patrick, J.L. Marc, G. Signorino, C. Gabriele, P.H. Cuong (2005), " C_2H_6 as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition", *Applied Catalysis A: General*, **279**, pp.89-97.
- [9] E.D. Dikio, F.T. Thema, C.W. Dikio, F.M. Mtunzi (2010), "Synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethyne using Co-Zn-Al catalyst", *Int. J. Nanotech. Appl.*, **4**, pp.117-124.
- [10] Y.H. Mo, A.K.M.F. Kibria, K.S. Nahm (2001), "The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina", *Synthetic Metals*, **122**, pp.443-447.
- [11] J. Liu, M. Shao, X. Chen, W. Yu, X. Liu, Y. Qian (2003), "Large-scale synthesis of carbon nanotubes by an ethanol thermal reduction process", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(27), pp.8088-8089.
- [12] Y.S. Park, Y.C. Choi, K.S. Kim, D.C. Chung, D.J. Bae, K.H. An, S.C. Lim, X.Y. Zhu, Y.H. Lee (2001), "High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing", *Carbon*, **39**, pp.655-661.
- [13] Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Lui (2004), "Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition", *Carbon*, **42**, pp.829-835.
- [14] N. Su, B. Zheng, J. Liu (2000), "A scalable CVD method for the synthesis of single - walled carbon nanotubes with high catalyst productivity", *Chemical Physics Letters*, **322**, pp.321-326.
- [15] Hao Liu, Yong Zhang, Ruying Li, Xueliang Sun, Fengping Wang, Zhifeng Ding, Philippe Mérel, Sylvain Desilets (2010), "Aligned synthesis of multi-walled carbon nanotubes with high purity by aerosol assisted chemical vapor deposition: Effect of water vapor", *Applied Surface Science*, **256**, pp.4692-4696.
- [16] Qingwen Li, Xiefei Zhang, Raymond F. DePaula, Lianxi Zheng, Yonghao Zhao, Liliana Stan, Terry G. Holesinger, Paul N. Arendt, Dean E. Peterson, Yuntian T. Zhu (2006), "Sustained Growth of Ultralong Carbon Nanotube Arrays for Fiber Spinning", *Adv. Mater.*, **18**, pp.3160-3163.
- [17] Placidus B. Amama, Cary L. Pint, Laura McJilton, Seung Min Kim, Eric A. Stach, P. Terry Murray, Robert H. Hauge, Benji Maruyama (2009), "Role of Water in Super Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Carpets", *Nano Lett.*, **9**, pp.44-49.
- [18] K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jayadevan, I. Matsuoka (2007), "Purification procedure for single-walled nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, **101**, pp.1974-1978.
- [19] A. Cao, X. Zhang, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei (2001), "Aligned carbon nanotube growth under oxidative ambient", *J. Mater. Res.*, **16**, pp.3107-3110.
- [20] I. Mohamed, G. Kay, "Fabrication of micro pillars using multiwall carbon nanotubes/polymer nanocomposites", *J. Micromech. Microeng.*, **23**(5), pp.055012-055017.
- [21] Ezekiel Dixon Dikio and Nolutkanyo Bixa (2011), "Carbon Nanotubes Synthesis by Catalytic Decomposition of Ethyne Using Fe/Ni Catalyst on Aluminium Oxide Support", *International Journal of Applied Chemistry*, **7**, pp.35-42.
- [22] H. Murphy, P. Papakonstantinou, T.I.T. Okpalugo (2006), "Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups", *JVST B - Microelectronics and Nanometer Structures*, **24**, pp.715-720.
- [23] Roberta A. DiLeo, Brian J. Landi, Ryne P. Raffaele (2007), "Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, **101**(064307), pp.1-5.