

Печинигийн аргаар гарган авсан Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторын судалгаа

С.Энхтөр¹, Ц.Цог-Очир², Б.Номин-Эрдэнэ³, Р.Галбадрах¹, Д.Рэнцэнмядаг³,
Г.Эрдэнэ-Очир^{1,*}

¹Физикийн тэнхим, Байгалийн Ухааны Салбар, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль

²Материал судлалын салбар, Физик Технологийн хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи

³Химийн тэнхим, Байгалийн Ухааны Салбар, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль

Энэхүү судалгааны ажлаар хөнгөн цагаан суурьтай биметалл (Fe-Co/Al₂O₃) катализаторыг Печини аргаар гарган авсан. Катализаторын морфологи бүтэц, элементийн агуулгыг SEM-EDX хэмжилтээр тодорхойлсон. Туршилтын үр дүн катализаторт хөнгөн цагаан 7.5%, төмөр 41.7%, кобальт 50.7%-тай агуулагдаж байгааг тогтоосон. Fe-Co/Al₂O₃ катализатор нь CVD аргаар нүүрстөрөгчийн нанохоолой гарган авахад тохиромжтой бөгөөд үр ашигтай болох нь туршилтаар батлагдсан.

Түлхүүр үгс: Fe-Co/Al₂O₃ катализатор, Печини арга, нүүрстөрөгчийн нанохоолой

ОРШИЛ

1991 онд анх нээгдсэнээс хойш нүүрстөрөгчийн нанохоолой (НТНХ)-н физик, химийн гайхалтай шинж чанарууд судлаачдын анхаарлыг татсаар ирлээ. Цахилгаан, дулааныг дамжуулах чадвар өндөр, оптик идэвхтэй, уян хатан, бат бөх хэрнээ хөнгөн, гадаргын идэвхт талбай ихтэй зэрэг шинж чанарууд нь энэхүү материалыг нанотехнологи, материал судлал, электроник, эрчим хүч, нарны зай, биотехнологи, анагаах ухаан зэрэг олон салбарт төрөл бүрийн хэрэглээтэй болгосоор байна [1-5].

Орчин үед НТНХ-г гарган авахад электролиз, нуман ниргэлэг, соно-хими, лазерын абляци, химийн уураас суулгах (CVD-Chemical Vapor Deposition) зэрэг аргуудыг өргөн хэрэглэж байна. Эдгээрээс CVD арга нь хэрэглэхэд хялбар, бүтээгдэхүүний цэвэршилт өндөр, шууд үйлдвэрлэлд нэвтрүүлэх боломжтой, бусад аргуудтай харьцуулахад бага температурт явагддаг (550-1000°C), өртөг бага зэрэг давуу талтай. Мөн урвалын явцад НТНХ-н урт, ургах чиглэл, бүтэц, морфологийг хянах боломжийг олгодог [6-8]. Гэвч энэ аргаар НТНХ-г гарган авахад катализатор зайлшгүй шаардлагатай. CVD аргад катализатор болгон кобальт, төмөр, никель, алт, мөнгө, зэс, хром, магни зэрэг металлуудын дан болон биметалл, оксид нанопартикуудыг өргөн ашигладаг [9-14]. Гэхдээ эдгээр металлуудын ихэнхийг хүчилтөрөгчөөр идэвхжүүлэх шаардлага гардаг

[15, 16]. Мөн Д. Такаги нар SiC, Ge, Si хагас дамжуулагч нанопартикууд ашиглан дан болон олон ханат НТНХ-г гарган авч болохыг харуулсан [17].

Эдгээрээс гадна металлын оксид (Al₂O₃, MgO, SiO₄, TiO₂ гэх мэт) сууриар идэвхжүүлсэн моно болон биметалл нано, микро хэмжээт катализаторууд нь дан, давхар, олон ханат НТНХ-г гарган авахад үр дүнтэй байгааг сүүлийн үеийн судалгаанууд харуулсаар байна [18-22]. Бүтээгдэхүүний чанарыг сайжруулахын зэрэгцээ гарцыг нэмэгдүүлэхийн тулд туршилтын тухайн арга, тухайн нөхцөлд тохирсон катализатор материалыг гаргах авах нь чухал байдаг.

Энэхүү судалгааны ажлын зорилго CVD аргаар НТНХ-г синтезлэхэд тохиромжтой, бүтээгдэхүүний гарц ихтэй, металлын оксид суурьтай, биметалл катализатор гарган авахад чиглэнэ.

ТУРШИЛТЫН ХЭСЭГ

Катализаторыг гарган авах. Туршилтанд өндөр цэвэршилттэй төмрийн нитрат (Fe(NO₃)₃*9H₂O), кобальтийн нитрат (Co(NO₃)₃*6H₂O), хөнгөнцагааны нитрат (Al(NO₃)₃*9H₂O), этилен гликол (C₂H₆O₂), нимбэгийн хүчил ашигласан. Катализаторыг бэлтгэхэд Печинигийн [23] буюу полимер комплексийн аргыг ашигласан ба ингэхдээ суурь катализаторийг хөнгөнцагааны исэл байхаар сонгон авч, түүн дээр төмөр, кобальт

* Electronic address: erdeneochir_g@num.edu.mn

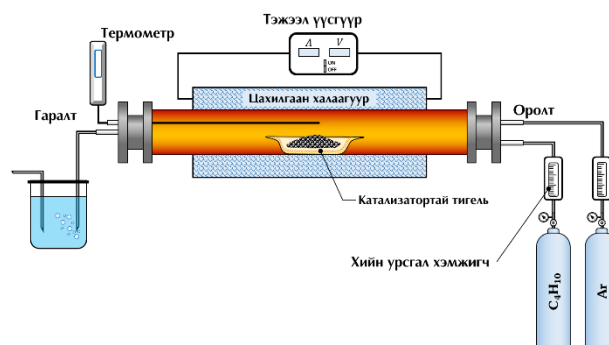
элементүүдийг суулган гарган авсан. Полимер матриц гарган авахад нимбэгийн хүчил болон этилен гликолыг ашигласан. Катализаторыг гарган авах туршилт нь үндсэн хоёр үе шаттай.

1-р үе шат. 250 мл нэрмэл усыг соронзон хутгуур дээр (400 эрг/мин) тавьж 60°C хүртэл халаана. Үүн дээр нимбэгийн хүчил (57.78 ммоль) ба этилен гликол (250 ммоль)-ыг 1:4 молийн харьцаатай хольж нэмнэ. Нимбэгийн хүчил болон этилен гликолийг нэмэх үед уусмалд өнгөний өөрчлөлт гараагүй. Дараа нь уусмалыг 80-90°C хүртэл халааж, металлын идэвхтэй компонент төмрийн нитрат (12.10 ммоль), кобальтийн нитрат (12.20 ммоль) болон суурь элемент хөнгөнцагааны нитрат (11.46 ммоль)-ыг нэмнэ. Бүх металлын нитратуудын нийлбэр молийн харьцаа нь нимбэгний хүчилтэй 1:1, этилен гликольтай 1:4 харьцаатай байна. Уусмалд хөнгөнцагааны нитратыг түрүүлж хийсэн ба энэ үед уусмалын өнгө өөрчлөгдөөгүй. Металлын идэвхтэй компонент болох төмөр (III)-ийн болон кобальтын нитратуудыг нэмэхэд уусмалын өнгө улаан хүрэн болж өөрчлөгдсөн. Уусмалыг тогтмол 400 эрг/мин хурдтайгаар хутгаж, 95°C температурт усыг ууршуулсан. 60 минутын дараа ус бүрэн ууршиж, зуурамтгай шинж чанар бүхий хөөс үүссэн.

2-р үе шат. Уусмал дахь ус бүрэн ууршиж, хөөс үүсэж дуусмагч халаагчийг унтрааж, соронзон хутгуурыг авна. Дараа нь дээжийг шатаах зууханд 500-550°C температурт, 1-1.5 цагийн турш шатаана.

НТНХ гарган авах. Туршилтанд өөрсдийн гар аргаар бүтээсэн CVD төхөөрөгийг ашигласан ба ерөнхий бүдүүвчийг зураг 1 дээр үзүүлээ. CVD төхөөрөгийн гол хэсэг нь 21 см дотоод диаметртэй, 50 см урт хэвтээ байрласан кварц хоолой ба түүнийг гадна талаар нь ороосон цахилгаан халаагуур байна. Кварц хоолойн оролтын хэсэгт хийн урсгалын хурд хэмжигч бүхий аргон болон бутан хийг холбосон. Гаралт хэсэг дэх хийн хоолойг устай саванд дүрсэн ба энэ нь туршилтын явцад гаралтын хэсгээр кварц хоолой руу агаарын хүчилтөрөгч орохоос хамгаалах, шаталтаас үүссэн органик нэгдлийг агаарт дэгдэхээс сэргийлэх үндсэн үүрэгтэй. Мөн гаралтын хэсэгт урвалын температурыг хэмжих термометр байх ба түүний термохосийн

төгсгөл тигельтэй катализаторын эгц дээр байхаар тараауулсан.



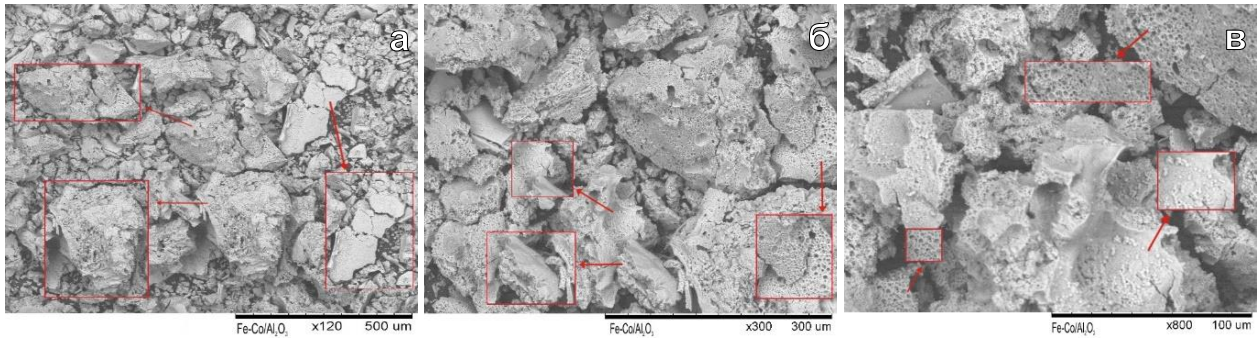
Зураг 1. CVD төхөөрөгийн бүдүүвч.

Электрон микроскопийн хэмжилт. ШУТИС-ийн Геологи, Уул уурхайн лабораторийн НТАСНИ ТМ-1000 загварын SEM-EDX багажаар гарган авсан катализаторын SEM зургийг авч, элементийн агуулгыг тодорхойлсон. Ингэхдээ рентген туяаны энергийн дисперсийн анализын тусламжтайгаар 0-14 КэВ энергийн мужид гэрлийн эрчмийг хэмжсэн.

Рентген дифрактометр. ШУА, Физик Технологийн Хүрээлэн, Багажит Аналитикийн Төвийн XRD-700 маркийн Cu K-α анодтай рентген туяаны дифрактометрийг ашиглан 40 кВ хүчдэл, 30 мА гүйдэлд рентген туяаг үүсгэж 10-80° өнцгийн мужид минутанд 2° өнцөг хурдтайгаар хэмжилтийг хийсэн.

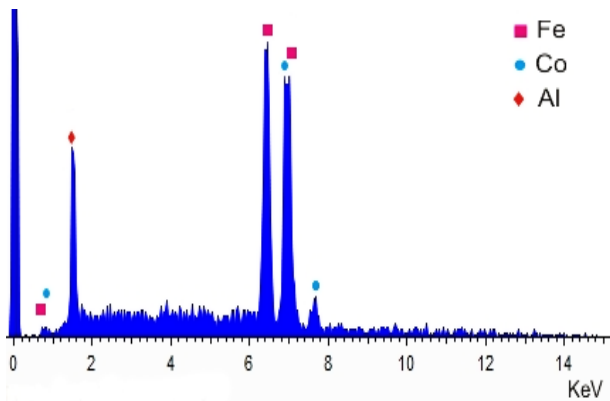
ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Катализаторын гадаргуугийн морфологи бүтэц ба элементийн агуулгыг тодорхойлохын тулд эхлээд SEM-EDX хэмжилтийг хийсэн. SEM зургаас гадаргуун бүтцийг ажиглахад сүвэрхэг бүтэц бүхий 10 мкм-ээс жижиг хэсгүүдээс тогтсон ерөнхий бүтэц ажиглагдаж байна (Зураг 2). Энэ нь дээжийг шатаах үед полимер матриц элементийг бүрдүүлэгч нүүрсустөрөгчит нэгдлүүд бүхий этилен гликол болон нимбэгийн хүчил задарч сүвэрхэг бүтэц бүхий хэсгүүдийг үүсгэсэн байх магадлалтай. Үүнээс гадна цул хавтгай хэсэг дээр өчүүхэн бага хэмжээтэй өөр хоорондоо зэрэгцэн байрласан, жижиг бөмбөлөг хэлбэртэй хэсгүүд байгаа нь ажиглагдаж байна. Энэ нь төмөр, кобальт болон хөнгөнцагаан зэрэг металлын мөхлөгүүд гэж таамаглаж байна.



Зураг 2. Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторын SEM зураг. Өсгөлтийн хэмжээ (а) 120 дахин, (б) 300 дахин, (в) 800 дахин.

Катализаторын элементийн агуулгыг EDX спектрометр ашиглан тодорхойлсон үр дүнг зураг 3 ба хүснэгт 1-д үзүүлээ. Хэмжилтийн үр дүнгээс харахад хөнгөн цагаан 7.5%, төмөр 41.7%, кобальт 50.7%-г эзэлж байна.

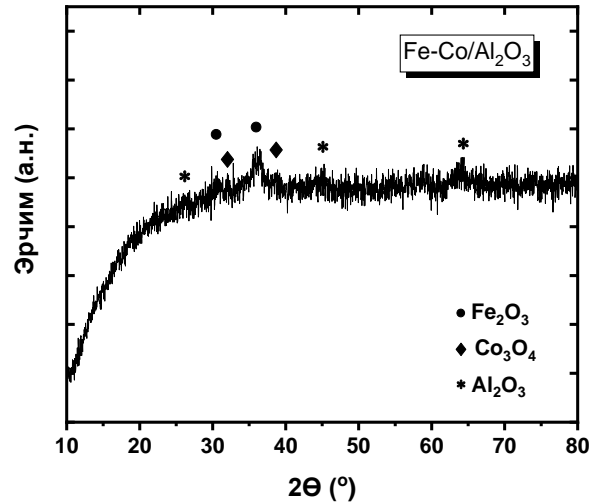


Зураг 3. Fe-Co/Al₂O₃ катализаторын EDX спектр.

Хүснэгт 1. Катализатор дахь элементийн агуулга.

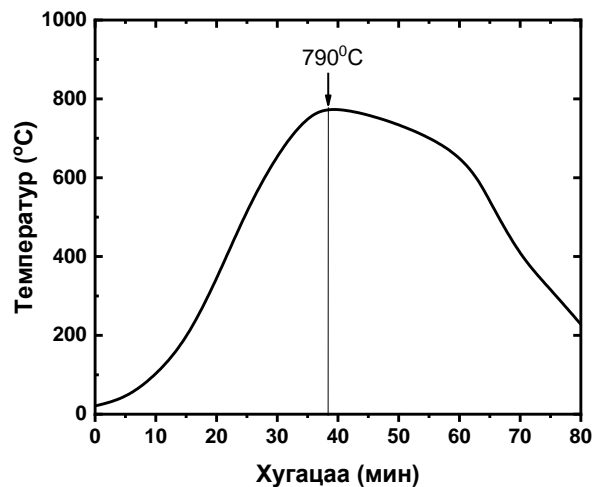
Элемент	Эзлэх хувь, (%)
Хөнгөнцагаан (Al)	7.5
Төмөр (Fe)	41.7
Кобальт (Co)	50.7

Катализаторын бүтцийг рентген дифрактометрээр шалгасан үр дүнг зураг 4-т үзүүлэв. Хэдийгээр пикүүд сул эрчимтэй бүртгэгдсэн боловч зарим характеристик пикүүдэд анализ хийх боломжтой байсан. 30.7°, 36.2° өнцгийн утгуудад харгалзах пикүүд нь γ-Fe₂O₃-н (220), (311) хавтгайнуудад харгалзана (JCPDS No. 00-39-1356). Мөн шпинель Co₃O₄-н (220), (311) сарнилын хавтгайн пикүүд 32.3°, 38.8° өнцгүүд дээр бүртгэгдсэн (JCPDS No. 00-42-1467). 26.1°, 44.6°, 64.1° өнцгүүд дээрх пикүүд Al₂O₃-н (012), (113), (214) хавтгайнуудад харгалзана (JCPDS No. 00-71-1123). Туршилтын үр дүн бусад судлаачдын ажил болон стандарт спектртэй бүрэн таарч байна [24-26].



Зураг 4. Fe-Co/Al₂O₃ катализаторын рентген дифрактограм.

Гарган авсан Fe-Co/Al₂O₃ катализаторын каталитик идэвхийг шалгахын тулд CVD аргаар НТНХ гарган авах туршилтанд ашигласан. Туршилтыг гүйцэтгэхдээ катализатораас 50 мг жинлэн авч шаазан тигельд хийн, CVD төхөөрөгийн 50 см урт кварцан хоолойн дунд хэсэгт байрлуулна.



Зураг 5. Хугацаа ба температурын хамаарал. Халаах дундаж хурд 19.75 °C/мин, хөрөх дундаж хурд 22.85 °C/мин. Температурыг 5 минутын алхамтайгаар хэмжэсэн.

Төхөөргийг аргон хийн орчинд 750°C хүртэл халаасаны дараа аргон болон бутаны хийн холимог (Ar:C₄H₁₀=2:1) урсгалыг 750-790°C температурт 5 минутын турш явуулна. CVD төхөөргийн ажиллах хугацаа ба температурын хамаарлыг зураг 5 дээр үзүүллээ.

Зураг 6 дээр шаазан тигель доторх катализатор ба түүн дээр явагдсан пиролиз урвалын үр дүнд үүссэн бүтээгдэхүүнийг харуулав. Зургаас харвал энэхүү бүтээгдэхүүн нь шаазан тигелийг бүрэн дүүргэсэн сэвсгэр хар нунтаг хэлбэртэй болно.

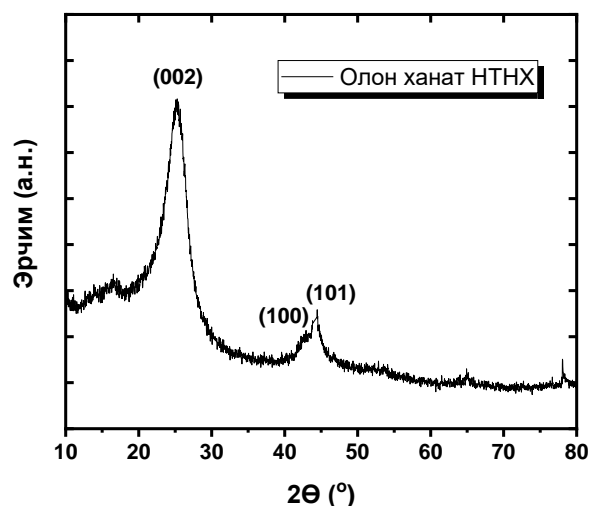


Зураг 6. (а) Шаазан тигельд Fe-Co/Al₂O₃ катализаторыг хийсэн байдал. (б) Урвалын бүтээгдэхүүн. Туршилтаар 0.5 г орчим НТНХ гарган авсан.

Бүтээгдэхүүний гарцын хэмжээг (1) томъёог ашиглан тооцсон. Бид туршилтанд 50 мг катализатор ашигласан ба эцсийн бүтээгдэхүүний хэмжээ ойролцоогоор 0,5 г байсан. (1) томъёогоор хийсэн тооцооллоор эцсийн бүтээгдэхүүний хэмжээ ашигласан катализаторын хэмжээнээс массын хувьд 9 дахин их байна.

$$\text{НТНХ}_{\text{гарц}} = \frac{m_{\text{гарган авсан НТНХ}} - m_{\text{катализатор}}}{m_{\text{катализатор}}} \quad (1)$$

Туршилтаар гарган авсан НТНХ-н рентген дифрактограмыг зураг 7 дээр үзүүллээ. Спектр дэх өнцгийн 25.3°, 42.9°, 44.3° утгууд дээрх пикүүд нь графитийн (002), (100), (101) сарнилын хавтгайд харгалзана (JCPDS No. 01-0646) [27]. Мөн (002) пикийн өндөр эрчим, шовх хэлбэр нь гарган авсан дээж олон ханат НТНХ болохыг илтгэж байна [28]. Эдгээр үр дүн Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализатор нь CVD аргаар олон ханат НТНХ-г гарган авахад тохиромжтой болохыг харуулж байна.



Зураг 7. Олон ханат НТНХ-н рентген дифрактограм.

Бид (002) пикийн өгөгдлөөр Шеррерийн тэгшитгэл (2)-ийг ашиглан НТНХ-н кристаллын хэмжээг тодорхойлсон.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Энд, β -пикийн хагас өндрийн өргөн, θ -дифракцын өнцөг, λ -рентген туяаны долгионы урт, k -Шеррерийн тогтмол бөгөөд НТНХ-н хувьд 0.91-тэй тэнцүү гэж авсан [29].

Хүснэгт 2. НТНХ-н кристаллын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэл ашиглан тооцсон үр дүн.

(hkl)	2θ(°)	β(рад)	D, нм
(002)	25.2795	0.05624	2.8

Шеррерийн тэгшитгэлээр гарган авсан НТНХ-н кристаллын хэмжээ 2.8 нм гэж гарсан нь бусад судлаачдын үр дүнтэй эрэмбийн хувьд тохирч байна [30].

ДҮГНЭЛТ

Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализаторыг Печинигийн аргыг ашиглан гарган авав. SEM-EDX туршилтын үр дүнгээс харахад уг катализатор сүвэрхэг бүтэц бүхий гадаргуутай бөгөөд найрлагын хувьд хөнгөнцагаан 7.5%, төмөр 41.7%, кобальт 50.7% эзэлж байна. CVD аргаар гарган авсан бүтээгдэхүүний хэмжээ (0.5 г) ашигласан катализаторын хэмжээнээс (50 мг) массын хувьд 9 дахин их байгаа нь Fe-Co/Al₂O₃ биметалл катализатор НТНХ синтезлэхэд үр дүнтэй болох нь харагдаж байна. НТНХ-н рентген дифрактограм дахь (002) пикийн өндөр

эрчим, шовх хэлбэр бидний гарган авсан дээж олон ханат НТНХ болохыг илтгэж байна.

Цаашид катализаторын бүтэц, найрлага, мөн CVD реактор дахь урвалын температур, хийн холимгийн харьцаа, урсгалын хурд бүтээгдэхүүний чанар, гарц, морфологи бүтцэд хэрхэн нөлөөлж буйг судлах шаардлагатай.

ТАЛАРХАЛ

Тус судалгааны ажил нь Азийн Судалгааны Төвийн P2019-3719 дугаартай “Металл оксид болон металл карбид нанокатализатор ашиглан CVD аргаар нүүрстөрөгчит нанохоолой гарган авах судалгаа” сэдэвт төслөөр санхүүжигдсэн болно.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

- [1] Milton W Cole, Vincent H Crespi, Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, John E Fischer, Humberto R Gutierrez, K Kojima, Gerald D Mahan, Apparao M Rao, Jorge O Sofo, M Tachibana, K Wako and Qihua Xiong, Structural, electronic, optical and vibrational properties of nanoscale carbons and nanowires: a colloquial review, *J. Phys.: Condens. Matter*, 22 (2010) 334201.
- [2] Biyao Cheng, Shuming Yang, Yonas Tesfaye Woldu, Shareen Shafique and Fei Wang, A study on the mechanical properties of a carbon nanotube probe with a high aspect ratio, *Nanotechnology*, 31 (2020), 145707.
- [3] Gabriele Centi and Siglinda Perathoner, Carbon nanotubes for sustainable energy applications, *Chem. Sus. Chem.*, 4 (2011), 913-925.
- [4] Kyu-Tae Lee, Dong Hyuk Park, Hyoung Won Baac, and Seungyong Han, Graphene- and carbon-nanotube-based transparent electrodes for semitransparent solar cells, *Materials*, 11 (2018), 1503.
- [5] Astha Jain, Aida Homayoun, Christopher W. Bannister, Kyungsuk Yum, Single-walled carbon nanotubes as near-infrared optical biosensors for life sciences and biomedicine, *Biotech. J.*, 10 (2015), 447-459.
- [6] Awasthi Kalpana, Srivastava Anchal, Srivastava, O. N., Synthesis of Carbon Nanotubes, *J. Nanosci. Nanotech.*, 5 (2005), 1616-1636.
- [7] Mukul Kumar and Yoshinori Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, *J. Nanosci. Nanotech.*, 10 (2010), 3739–3758.
- [8] Yehia M. Manawi, Ihsanullah, Ayman Samara, Tareq Al-Ansari and Muataz A. Atieh, A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method, *Materials*, 11 (2018), 822.
- [9] Yang Wang, Lu Qiu, Lili Zhang, Dai-Ming Tang, Ruixue Ma, Yongzhao Wang, Bingsen Zhang, Feng Ding, Chang Liu, and Hui-Ming Cheng, Precise Identification of the Active Phase of Cobalt Catalyst for Carbon Nanotube Growth by *In Situ* Transmission Electron Microscopy, *ACS Nano*, 14 (2020), 16823–16831.
- [10] Maoshuai He, Hua Jiang, Bilu Liu, Pavel V. Fedotov, Alexander I. Chernov, Elena D. Obraztsova, Filippo Cavalca, Jakob B. Wagner, Thomas W. Hansen, Ilya V. Anoshkin, Ekaterina A. Obraztsova, Alexey V. Belkin, Emma Sairanen, Albert G. Nasibulin, Juha Lehtonen & Esko I. Kauppinen, Chiral-Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Lattice-Mismatched Epitaxial Cobalt Nanoparticles, *Scientific Reports*, 3 (2013), 1460.
- [11] Stig Helveg, Carlos López-Cartes, Jens Sehested, Poul L. Hansen, Bjerne S. Clausen, Jens R. Rostrup-Nielsen, Frank Abild-Pedersen & Jens K. Nørskov, Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth, *Nature*, 427 (2004), 426-429.
- [12] Christoph T. Wirth, Bernhard C. Bayer, Andrew D. Gamalski, Santiago Esconjauregui, Robert S. Weatherup, Caterina Ducati, Carsten Baehtz, John Robertson and Stephan Hofmann, The Phase of Iron Catalyst Nanoparticles during Carbon Nanotube Growth, *Chem. Mater.*, 24 (2012), 4633–4640.
- [13] Stefano Mazzucco, Ying Wang, Mihaela Tanase, Matthieu Picher, Kai Li, Zhijian Wu, Stephan Irle, Renu Sharma, Direct evidence of active and inactive phases of Fe catalyst nanoparticles for carbon nanotube formation, *J. Catal.*, 319 (2014), 54-60.

- [14] Mariya A. Kazakova, Validimir L. Kuznetsov, Sofia N. Bokova-Sirosh, Dmitry V. Krasnikov, Georgy V. Colubstov, Anatoliy, I. Romanenko, Igor P. Prosvirin, Arcadiy V. Ishchenko, Andrey S. Orekhov, Andrey L. Chuvilin, and Elena D. Obratsova, Fe-Mo and Co-Mo Catalysts with Varying Composition for Multi-Walled Carbon Nanotube Growth, *Phys. Status Solidi B*, 255 (2017), 1700260.
- [15] Daisuke Takagi, Yoshikazu Homma, Hiroki Hibino, Satoru Suzuki, and Yoshihiro Kobayashi, Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Highly Activated Metal Nanoparticles, *Nano Lett.*, 6 (2006), 2642-2645.
- [16] Mark H. Rummeli, Ewa Borowiak-Palen, Thomas Gemming, Thomas Pichler, Martin Knupfer, Martin Kalbác, Lothar Dunsch, Oliver Jost, S. Ravi P. Silva, Wolfgang Pompe, and Bernd Büchner, Novel Catalysts, Room Temperature, and the Importance of Oxygen for the Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, 5 (2005), 1209-1215.
- [17] Daisuke Takagi, Hiroki Hibino, Satoru Suzuki, Yoshihiro Kobayashi, and Yoshikazu Homma, Carbon Nanotube Growth from Semiconductor Nanoparticles, *Nano Lett.*, 7 (2007), 2272-2275.
- [18] I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, J. B. Nagy, Heterogeneous catalytic production and mechanical resistance of nanotubes prepared on magnesium oxide supported Co-based catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 229 (2002), 229-233.
- [19] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, 'Buckypaper' from coaxial nanotubes, *Nature*, 433 (2005), 476.
- [20] Mark H. Rummeli, Franziska Schaffel, Alicja Bachmatiuk, David Adebimpe, Geoff Trotter, Felix Bornert, Andrew Scott, Emica Coric, Maria Sparing, Bernd Rellinghaus, Paul G. McCormick, Gianaurelio Cuniberti, Martin Knupfer, Ludwig Schultz, and Bernd Büchner, Investigating the Outskirts of Fe and Co Catalyst Particles in Alumina-Supported Catalytic CVD Carbon Nanotube Growth, *ACS Nano*, 4 (2010), 1146-1152.
- [21] Anna Jedrzejewska, Alicja Bachmatiuk, Imad Ibrahim, Hana Šreková, Collins Nganou, Frank Schüchner, Ewa Borowiak-Palen, Thomas Gemming, Gianaurelio Cuniberti, Bernd Büchner, Mark H. Rummeli. A Systematic and Comparative Study of Binary Metal Catalysts for Carbon Nanotube Fabrication Using CVD and Laser Evaporation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21 (2013), 273-285.
- [22] Venkata D. B. C. Dasireddy, Blaž Likozar, Activation and Decomposition of Methane over Cobalt-, Copper-, and Iron-Based Heterogeneous Catalysts for CO_x-Free Hydrogen and Multiwalled Carbon Nanotube Production, *Ener. Tech.*, 5 (2017), 1344-1355.
- [23] Pechini M. P. US Patent 3,3306,97. 1967.
- [24] Xin Zhang, Yongan Niu, Xiangdong Meng, Yao Li and Jiupeng Zhao, Structural evolution and characteristics of the phase transformations between α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres, *CrystEngComm.*, 15 (2013), 8166-8172.
- [25] Kwan Su Kim and Yong Joon Park, Catalytic properties of Co₃O₄ nanoparticles for rechargeable Li/air batteries, *Nanoscal. Res. Lett.*, 7 (2012), 47.
- [26] Sandeep Kumar, Ram Prakash and Vinay Kumar, A novel yellowish white Dy³⁺ activated α -Al₂O₃ phosphor: Photoluminescence and optical studies, *Func. Mater. Lett.*, 8 (2015), 1550061.
- [27] Nour T. Abdel-Ghani, Ghadir A. El-Chaghaby, Farag S. Helal, Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes, *J. Advan. Res.*, 6 (2015), 405-415.
- [28] Sethupathi Velmurugan, Selvakumar Palanisamy, Thomas C-K Yang, Munkhjargal Gochoo, Shih-Wen Chen, Ultrasonic assisted functionalization of MWCNT and synergistic electrocatalytic effect of nano-hydroxyapatite incorporated MWCNT chitosan scaffolds for sensing of nitrofurantoin, *Ultrason. Sonochem.*, 62 (2020), 104863.
- [29] Hassan Soleimani, Mirza Khurram Baig, Noorhana Yahya, Leila Khodapanah, Maziyar Sabet, Birol M.R. Demiral, Marek Burda,

Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding, *Res. Phys.*, 9 (2018), 39-48.

- [30] Mattias Flygare, Krister Svensson, Quantifying crystallinity in carbon nanotubes and its influence on mechanical behaviour, *Mater. Tod. Commun.*, 18 (2019), 39-45.