سنتز نانو لوله هاي كربني به روش تخليه قوس الكتريكي در محيط مايع

هدي مولوي[۱], مجتبي شريعتي نياسر[۲*] و محسن جهانشاهي[۳]

[۱]دانشجوي دكتري دانشكده مهندسي شيمي- پرديس دانشكده هاي فني - دانشگاه تهران

[۲]دانشيار دانشكده مهندسي شيمي- پرديس دانشكده هاي فني - دانشگاه تهران

[۳]استاديار دانشكده فني و مهندسي- دانشگاه مازندران

(تاريخ دريافت ۸۵/۱۱/۱۱ , تاريخ تصويب ۸۷/۳/۲۹)

چكيده

در اين تحقيق، از روش تخليه قوس الكتريكي ساده شده، براي توليد نانولوله هاي كربني چند جداره استفاده شده است. اين روش، به علت عدم نياز به تجهيزات خلاء، سيستم مبدل حرارتي و گازهاي فعال يا بي اثر، نسبت به روش تخليه قوس الكتريكي در فاز گازي، به مراتب ساده تر و ارزان قيمت تر است. با استفاده از اين روش، نانولوله هاي كربني با ايجاد تخليه قوس الكتريكي بين دو الكترود گرافيتي كه در داخل يک محلول آبي قرار دارند، توليد مي شوند. در اين مقاله، اثرات ناشي از كاربرد كاتاليست هاي مختلف بر روي كيفيت رشد نانولوله ها با استفاده از محلول NaCl به عنوان محيط انجام واكنش، بررسي شده است. همچنين، غلظت هاي مختلفي از كاتاليست تركيبي Ni-Mo در سنتز اين ساختارها به كار برده شده است. نتايج محصولات بدست آمده در اين آزمايشات، با استفاده از ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM)، طيف سنجي رامان و ميكروسكوپ الكتروني عبوري (TEM) مورد بررسي وتجزيه و تحليل قرار گرفته اند.

واژه هاي كليدي: نانولوله هاي كربني، تخليه قوس الكتريكي، ميكروسكوپ الكتروني ، طيف سنجي رامان

مقدمه

نانولوله هاي كربني به عنوان نسل اول محصولات نانوتكنولوژي، بعد از آنكه در سال ۱۹۹۱ توسط "پروفسور ايجيما" كشف شدند، به يكي از مهمترين زمينه هاي تحقيقاتي نانوتكنولوژي در سرتاسر جهان، تبديل شدند[۱]. اين توجهات به سبب دارا بودن خواص منحصر به فرد فيزيكي، پايداري شيميايي، استحكام مكانيكي و كارآيي بالاي آنها براي كاربردهاي فني است؛ به همين دليل، سنتز نانولوله هاي كربني، مورد توجه بسياري از محققين قرار گرفته است و روز به روز، روش هاي جديدتري براي سنتز آنها ارائه مي شود.

نانولوله هاي كربني، اساساً از چيده شدن اتم هاي كربني كه از تصعيد گرافيت و يا تجزيه يک مولكول پايه مناسب كه اغلب هيدروكربن است، تشكيل مي شوند[۲]. از مهمترين روشهاي توليد نانولوله هاي كربني مي توان به تخليه قوس الكتريكي[۱] در محيط گاز بي اثر، تبخير ليزري[۲] و يا رسوب دهي بخار شيميايي[۳] اشاره كرد[۳].

يكي از روش هاي اصلي براي توليد كيفي نانولوله هاي كربني، روش تخليه قوس الكتريكي است كه در آن با ايجاد يک اختلاف پتانسيل الكتريكي مستقيم (DC) بين دو الكترود گرافيتي كاتد و آند و در محيط يک گاز بي اثر(معمولا هليم يا آرگون)، رسوب حاوي نانولوله ها بر روي كاتد تشكيل مي شود[۴]. نقش گاز در اين فرايند، پايدار نمودن جرقه الكتريكي و حرارتي كردن[۴] اتم هاي كربن تصعيد شده است؛ به طوريكه شرايط لازم براي تشكيل نانولوله هاي كربني در طي فرايند رسوب دهي را فراهم مي سازد[۲].

اخيراً مشخص شده كه نانولوله هاي كربني مي توانند با تخليه قوس الكتريكي در نيتروژن مايع و در يک ظرف روباز، بدون نياز به محيط خلاء، سنتز شوند[۵]. نقش مايع در اين حالت، ايجاد يک محيط عاري از اكسيژن براي انجام واكنش و خنک سازي محصولات سنتز شده، است[۲]. در اين روش، تنها نياز به يک منبع تغذيه DC، يک ظرف روباز حاوي نيتروژن مايع، آب ديونيزه يا يک محلول آبي است. در واقع، اين روش، نيازي به تجهيزات پيچيده و هزينه بر جهت تامين خلاء، ليزر، كوره با دماي بالا و سيستم مبدل حرارتي ندارد[۶]. در چنين شرايطي، سيستم هاي خلاء و خنک سازي با يک محيط مايع جايگزين شده اند و نيز، جمع آوري محصولات با استفاده از فيلتراسيون، صورت مي گيرد.

با به كارگيري روش تخليه قوس الكتريكي در مايع كه روشي ارزان و مقرون به صرفه محسوب مي شود، تاكنون تعداد زيادي از نانو ساختارهاي كربني مانند

* نويسنده مسئول : تلفن : ۶۶۹۵۷۷۸۰ , فاكس : ۶۶۹۵۷۷۸۴ ، Email: mshariat@ut.ac.ir

پيازهاي كربني، نانو شيپوره هاي كربني و نانولوله هاي كربني چند جداره و تک جداره، سنتز شده اند[۶].

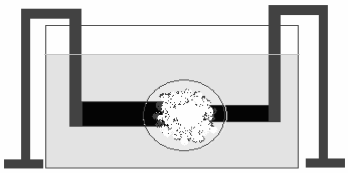
يكي از فاكتورهاي مهم در اين روش، "انتخاب محيط مناسب" است. نيتروژن مايع، محيط مناسبي را براي شكل گيري نانولوله هاي كربني فراهم مي سازد ولي تبخير شديد آن در اثر تخليه قوس الكتريكي، اجازه تبادل حرارتي خوب بين مواد سنتز شده و محيط را نمي دهد كه منجر به تغيير شكل ساختارهاي تشكيل شده مي شود. از سوي ديگر، آب نه تنها محيطي مناسب براي سنتز نانولوله ها است بلكه شرايط حرارتي لازم براي حفظ كيفيت آنها در محصول را نيز فراهم مي سازد؛ ولي تخليه قوس در آب ديونيزه، به سبب مقاومت الكتريكي بالاي آن، نامنظم است[۲]. در نتيجه، انتخاب مايعي با قابليت خنک سازي و هدايت الكتريكي قابل توجه، به طوري كه در اثر تخليه قوس، به شدت تبخير نشود، ضروري به نظر مي رسد.

قابليت خنک كنندگي محلول كلريد سديم، بيش از آب ديونيزه است و تبخير آن طي تخليه قوس الكتريكي، ناچيز است. از سوي ديگر، به سبب وجود يون هاي Na^+ و Cl^- ،تخليه قوس الكتريكي در اين محلول كاملاً پايدار است[۶] لذا اين محلول، براي آزمايش تخليه قوس الكتريكي، كاملاً مناسب به نظر مي رسد.

آزمايش ها

دستگاه تخليه قوس الكتريكي استفاده شده در اين تحقيق، شامل يک ظرف سرباز، الكترودهاي گرافيتي و يک منبع تغذيه DC است. قطر آند و كاتد به ترتيب برابر با ۱۱و ۱۳ ميلي متر است. در داخل آند، حفره اي به قطر ۵ ميليمتر ايجاد و داخل آن با مخلوطي از پودر كاتاليست هاي فلزي و گرافيت، پر شده است. الكترودها در داخل محلول آبي نمک طعام ۰/۲۵ مولار كاملاً روبروي هم قرار داده شده و بعد از اعمال ولتاژ، به منظور ايجاد جرقه، به يكديگر برخورد داده مي شوند و سپس در فاصله ۱ ميليمتر از يكديگر، قرار مي گيرند. مدت زمان انجام واكنش، ۶۰ ثانيه در نظر گرفته مي شود.

در تمامي آزمايشات، ميزان ولتاژ و جريان به ترتيب برابر ۲۵ ولت و ۱۰۰ آمپر است. در اين ولتاژ و جريان، تخليه قوس الكتريكي كاملاً پايدار است. طرح شماتيک محفظه انجام آزمايش و موقعيت الكترودها در داخل آن در شكل (۱) نشان داده شده است.



شكل ۱: طرح شماتيک محفظه و طريقه قرار گرفتن الكترودها در روش تخليه قوس الكتريكي در محيط مايع.

در اين تحقيق، در ابتدا به بررسي اثر نوع كاتاليستهاي مختلف بر سنتز نانولوله هاي كربني پرداخته شده و سپس، اثر غلظت كاتاليست دوفلزي Ni-Mo كه منجر به نتايج مطلوب تري نسبت به ساير كاتاليست ها شده است، مورد آزمايش قرار گرفت. در يک آزمايش ديگر نيز از پودر گرافيت خالص (بدون كاتاليست) استفاده شد.

در اين رابطه، دو سري آزمايش انجام شده است كه نوع و درصد اتمي كاتاليست هاي مختلف استفاده شده در آزمايشات سري اول و دوم به ترتيب در جداول ۱ و ۲ ذكر شده است. پس از پايان هر آزمايش، قسمت عمده اي از محصول، به صورت رسوب در كف ظرف و مقدار اندكي از آن، به صورت شناور بر روي سطح مايع، مشاهده شد. به سبب تلاطم زياد مايع در حين تخليه قوس الكتريكي، رسوبي بر روي كاتد تشكيل نمي شود.

محصولات به دست آمده با استفاده از فيلتراسيون، جمع آوري شده و به مدت ۲ ساعت در كوره اي با دماي ۴۰۰°C قرار داده شدند، سپس براي تعيين ساختار و شناسائي مورفولوژي نمونه ها، از ميكروسكوپ الكتروني روبشي و طيف سنجي رامان استفاده شد و تصاوير و نمودارهاي مربوطه، مورد بررسي قرار گرفتند. همچنين ميكروسكوپ الكتروني عبوري، براي مشاهده چند جداره بودن اين ساختارها به كار برده شد.

نتايج

ميكروسكوپ الكتروني روبشي

همانگونه كه ذكر گرديد، نمونه هاي به دست آمده با استفاده از ميكروسكوپ الكتروني روبشي(SEM)، مورد بررسي و تجزيه و تحليل قرار گرفته اند.

شكل (۲) تصوير ميكروسكوپي نمونه هايي كه شرايط آنها در جدول (۱) ذكر شده است، را نشان مي دهد. در نمونه الف، با توجه به عدم حضور كاتاليست،

هيچ گونه رشدي مشاهده نمي شود ولـي در اثـر برخـورد يونهاي پلاسما به آند، سطح نمونه بـه صـورت دانـه هـاي نانومتري در آمده است (شكل ۲-الـف). تحقيقـات، نشـان داده است كه در روش هاي CVD يا PECVD نيـز بـدون استفاده از كاتاليست، هيچ نانو ساختاري از كربن تشـكيل نمي شود و تمام محصول آزمايش، به صورت كربن آمورف ظاهر مي شود[۷].

جدول ۱: نوع و ميزان كاتاليست براي نمونه هاي مختلف در آزمايش هاي سري اول.

figure	Catalyst	at%
2-الف	None	-
2-ب	Fe	2
2-ج	Co	2
2-د	Ni	2
2-ه	Co:Mo	1:1
2-و	Ni:Mo	1:1

جدول ۲ : ميزان كاتاليست نيكل: موليبديوم براي نمونه هاي مختلف در آزمايش هاي سري دوم.

figure	atomic percent
3-الف	2:1%
3-ب	4:1%
3-ج	10:1%

شكل هاي (۲-ب) تا (۲-د) به ترتيب تصاوير SEM محصولات بدست آمده با استفاده از كاتاليست هاي تك فلزي آهن، كبالت و نيكل را نشان مي دهند. بر اساس اين تصاوير مي توان گفت كه با استفاده از كاتاليست Ni ساختارهاي لوله اي مطلوب تري نسبت به دو كاتاليست ديگر (آهن و كبالت) تشكيل مي شوند.

تصاوير (۲- ه) و (۲- و) نيز مربوط به آزمايش هايي هستند كه در آنها به ترتيب از كاتاليست هاي تركيبي دو فلزي Co-Mo و Ni-Mo استفاده شده است.

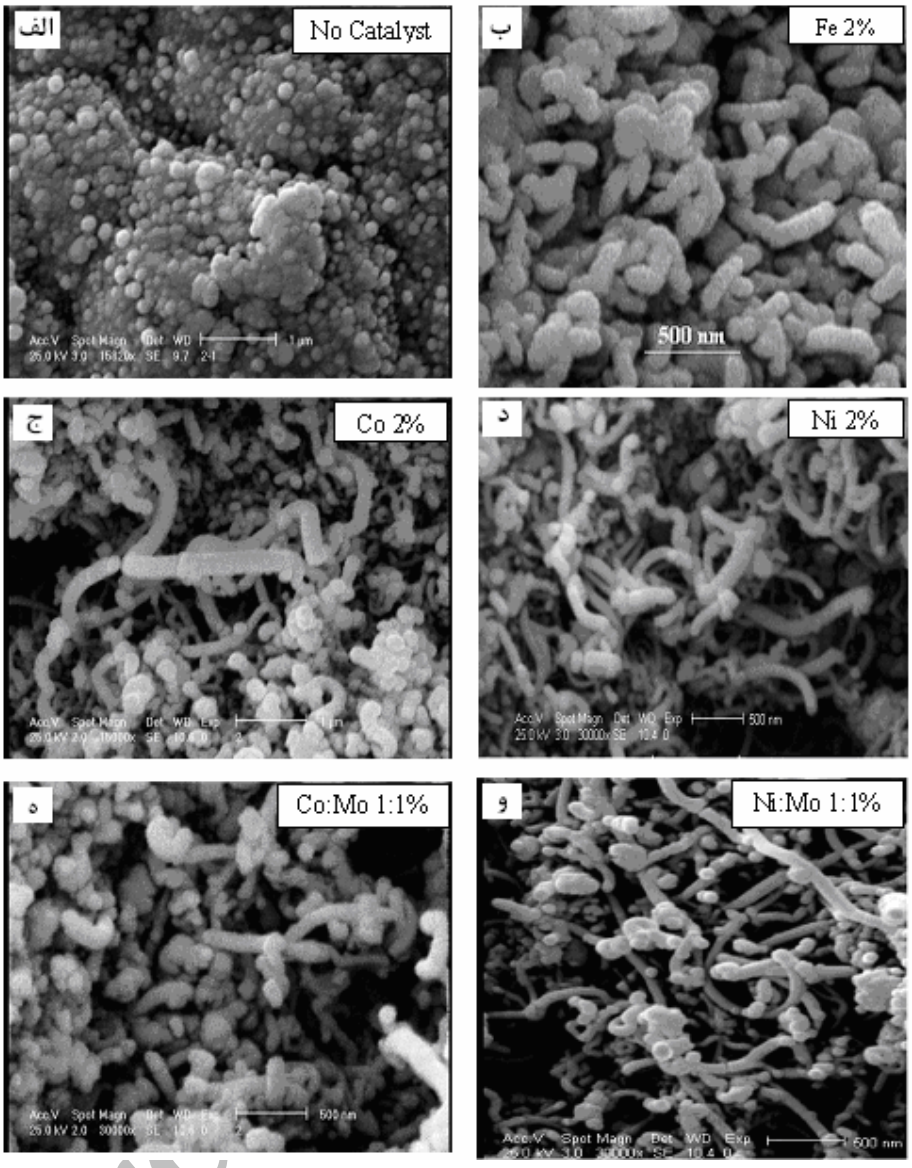
شكل (۲- و) نشان مي دهد كه در نمونه اي كه با استفاده از كاتاليست دو فلزي Ni-Mo در غلظت ۱:۱% سنتز شده است، نانوساختارهاي بدست آمده احتمال وجود نانولوله هاي كربني را تداعي مي كند كه در ادامه تحقيق، با استفاده از تصاوير TEM، اين احتمال به اثبات مي رسد.

با بررسي اين تصاوير، مي توان گفت كه فلز نيكل در هر شرايطي (اعم از اين كه به صورت منفرد يا تركيبي استفاده شود)، نتايج مطلوب تري را نسبت به ساير كاتاليست ها، بدست مي دهد.

شكل (۳) تصاوير SEM نمونه هاي سنتز شده با كاتاليست Ni-Mo در غلظت هاي مختلف را نشان مي دهد (جدول ۲). بر اساس اين نتايج، ازدياد غلظت كاتاليست Ni:Mo به ميزان ۲:۱% منجر به افزايش قابل توجه ساختارهاي لوله اي در نمونه سنتز شده مي شود (شكل۳-الف). در اين شكل، دسته هايي شامل تعداد زيادي از نانولوله ها با قطر بسيار كم نيز مشاهده مي شود.

با توجه به اين تصاوير و نيز شكل (۲-و) مي توان گفت كه افزايش بيش از حد ميزان كاتاليست، باعث پايين آمدن كيفيت نانولوله ها شده، به طوري كه در غلظت هاي بالا (شكل ۳-ج) هيچ گونه رشدي مشاهده نمي شود و صرفاً نمونه حاصله، داراي كربن آمورف با ساختاري گل كلمي است. سانو و همكارانش نيز در سال۲۰۰۴ نتايج مشابهي را با كاتاليست نيكل گزارش كرده اند. طبق گزارش اين محققين، با توجه به وجود محيطي نسبتاً خنثي در ناحيه پلاسما، در محدوده غلظت كاتاليستي ۱/۸-۴/۶ at%، مخلوطي از نانولوله ها و نانوشيپوره هاي كربني تشكيل مي گردد، در حالي كه در غلظت بالا (بيش از ۶/۴%) تنها به محصول آمورف مي انجامد[۸].

در ادامه اين تحقيق، با توجه به نتيجه مطلوب تري كه استفاده از كاتاليست هاي تركيبـي نشـان داد، خـالص سازي نمونه الف در سري دوم آزمايشـات (Ni:Mo ۲:۱%)، در دستور كار قرار گرفت، كه طي آن از روش اسيدشـويي، با قرار دادن نمونه در محلول HNO_3 و H_2O_2 (بـه ترتيـب بـه نسـبت هـاي حجمـي ۵ و ۱) اسـتفاده شـد. شـكل (۳-د) تصـوير SEM نمونـه خـالص سـازي شـده تصـوير (۳-الف) است. اين شكل، به خـوبي نشـان مـي دهـد كـه روش اسيد شويي، در شرايط خاص مـي توانـد در شـفاف سازي و مشخصه يابي بهتر محصول به دست آمـده، نقـش مهمي را ايفا كند. قطر خارجي لوله هاي موجود در تصوير، در محدوده ۵۰-۱۰۰nm قرار گرفتـه اسـت كـه محـدوده تعريف شده نانولوله هاي كربني چندجداره، است[۱۴-۹].



شكل۲: تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي از نمونه هاي سنتز شده با استفاده از كاتاليست هاي مختلف.

طيف سنجي رامان

طيف سنجي رامان براي نمونه هاي (۲-و) و (۳-ب) انجام شده است. شكل (۴-الف) مربوط به نمونه سنتز شده با استفاده از كاتاليست Ni:Mo با نسبت اتمي ۱:۱% است. وجود پيک هاي RBM^0 كه نشان دهنده ساختارهاي لوله اي است، در فركانس هاي ۲۱۱ و ۲۳۴ cm^{-1} در اين طيف، كاملا مشهود است (پيک ها با پيكان مشخص شده اند). محققين دريافتند كه قطر داخلي ترين لوله از طريق روابطي مشابه معادله (۱) با فركانس هاي متناظر با پيک هاي RBM، نسبت عكس دارد[۱۵].

$$d = \frac{232}{\nu - 6.5} \qquad (۱)$$

در اين رابطه، ν نشان دهنده فركانس پيک RBM برحسب cm^{-1} و d قطر CNT بر حسب نانومتر است. نسبت ارتفاع پيک هاي G به D كه نشان دهنده نسبت ساختارهاي گرافيتي به محصولات آمورف است، در اين نمونه برابر با ۲/۷ است.

با توجه به شكل (۴- ب) در نمونه اي كه از كاتاليستNi-Mo با غلظت ۴:۱% استفاده شده است، كاهش نسبت پيک G به D در مقايسه با نمونه قبل، مشاهده مي شود (G/D=۲) كه نشان دهنده افزايش ميزان

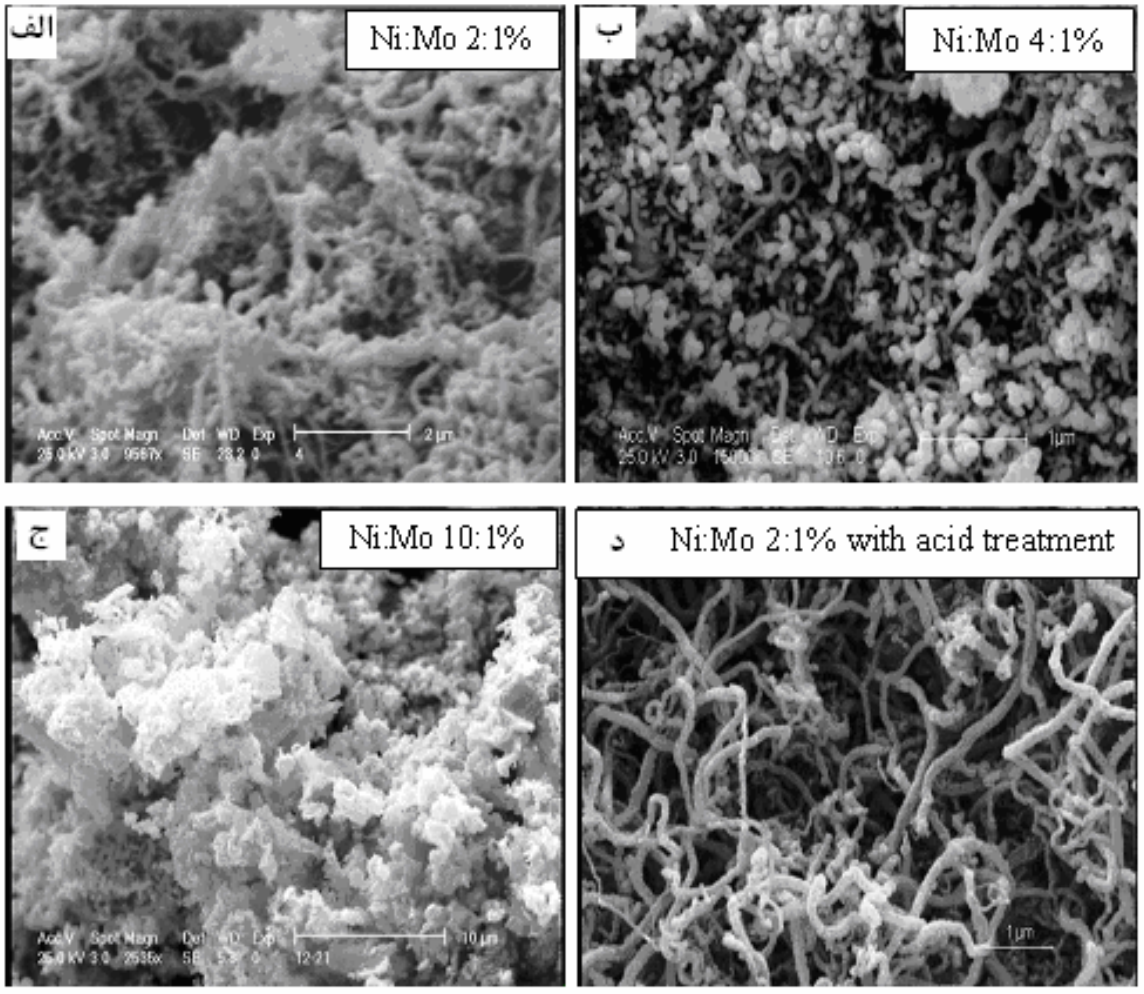
محصول غير كريستالي و آمورف است. علاوه بر اين پيک ها در اين طيف، در فركانس هاي ۲۱۰ و ۱۸۵ cm^{-1} مشاهده مي شوند كه با توجه به رابطه معكوسي كه بين فركانس پيک هاي RBM و قطر داخلي لوله ها وجود دارد، مي توان دريافت كه نسبت تركيب كاتاليت ها، با قطر، مرتبط است، به گونه اي كه در حالت نمونه (۲- و) با نسبت ۱:۱% قطر لوله ها كوچكتر از حالت دوم (نسبت ۱:۴%) است.

ميكروسكوپ الكتروني عبوري

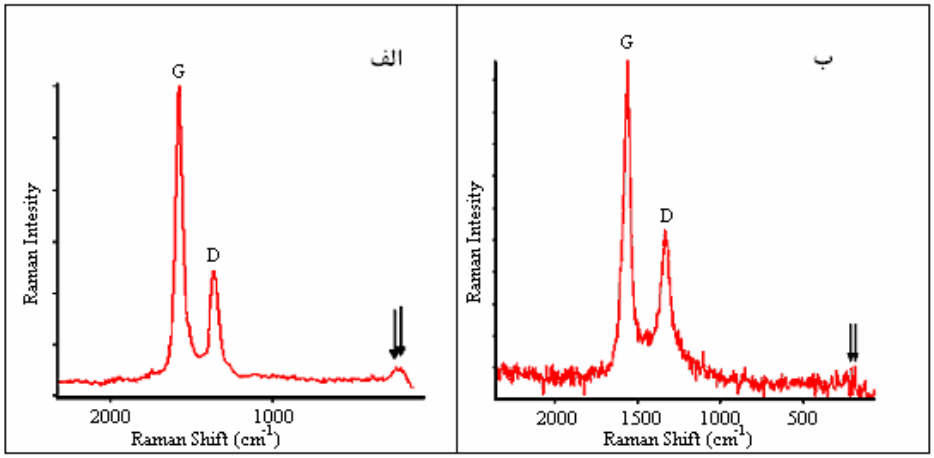
هرچند كه طيف سنجي رامان، توأم با تصاوير SEM مي تواند وجود نانولوله هاي كربني را اثبات نمايد ولي از تصاوير TEM نيز براي مستدل كردن اين نتايج استفاده شده است، كه در اين رابطه، نمونه حاصل از كاربرد كاتاليست تركيبي Ni:Mo با غلظت ۱:۱% كه تصويرSEM آن در شكل (۲-و) نشان داده شده بود، در شكل ۵ ارائه گرديده است. در اين تصوير، سه نانولوله كربني چند جداره با انتهاي باز مشاهده مي شود.

از آنجايي كه اتم هاي كلر و سديم تک ظرفيتي در محيط وجود دارند، اين اتم ها مي توانند پيوندهاي آزاد اتم هاي كربن در انتهاي نانولوله ها را پر كنند و مانع از تشكيل پيوند C-C در انتهاي نانولوله ها شوند. در اثر بسته شدن اين پيوندها توسط اتم هاي يك ظرفيتي، نانولوله هايي با انتهاي باز، ايجاد مي گردد.

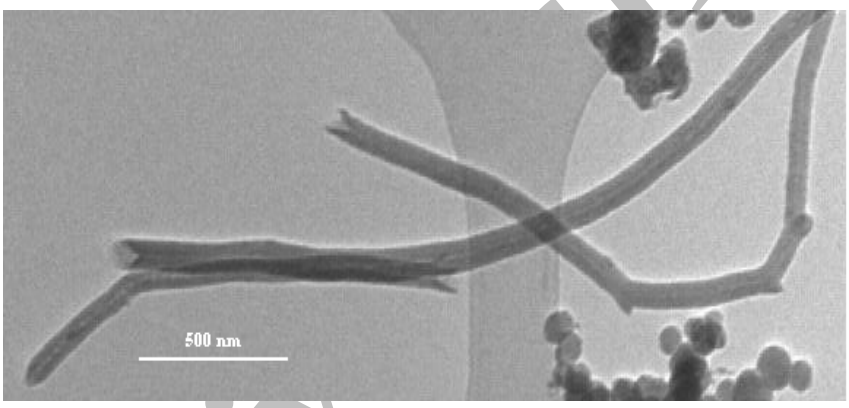
هرچند كه اين تصوير از كيفيت خوبي براي مشاهده جداره هاي نانولوله ها برخوردار نيست ولي توخالي بودن ساختار ماهيت لوله اي بودن نمونه را به خوبي نشان مي دهد.



شكل ۳: تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي از نمونه هاي سنتز شده با استفاده از كاتاليست دوفلزي نيكل:موليبديوم.



شكل۴: تصاوير طيف سنجي رامان از نمونه هاي سنتز شده با استفاده از كاتاليست نيكل: موليبديوم با درصدهاي اتمي الف: ۱:۱ % ؛ ب: ۴:۱%.



شكل ۵ :تصوير ميكروسكوپ الكتروني عبوري از نانولوله هاي كربني چندجداره سنتز شده با استفاده از ۱:۱% از كاتاليست نيكل:موليبديوم.

جمع بندي و نتيجه گيري

در اين تحقيق، سنتز نانولوله هاي كربني به روش تخليه قوس الكتريكي در محيط مايع انجام شده است كه بر خلاف روش متعارف آن كه در محيط گازي، صورت مي گيرد، به مراتب از هزينه كمتري برخوردار بوده و محصولات مشابهي، با استفاده از تجهيزات ساده تري، به دست مي آيد. همچنين آزمايش هاي انجام شده نشان داده است كه كاتاليست ها مي توانند در دستيابي به نمونه هاي مناسب تر، موثر باشند. فلزاتي چون Fe، Co و Ni از جمله موادي هستند كه به صورت كاتاليست، مورد استفاده قرار گرفته است. در اين رابطه، تصاوير SEM، تاثيرگذاري Ni را نسبت به ساير موارد، تاييد مي كند.

در ادامه، كاربرد كاتاليست هاي تركيبي و تاثير آنها در سنتز نانولوله ها مورد بررسي قرار گرفت كه طي آن دو نمونه كاتاليست Ni:Mo و Co:Mo با غلظت هاي متفاوت، مورد آزمايش قرار گرفتند. نتايج به دست آمده، تأثيرگذاري بيشتر كاتاليست دوفلزي Ni:Mo را نسبت به Co:Mo تاييد مي كند. مضافاً اين كه تصاوير SEM و طيف سنجي رامان، جملگي نقش موثر Ni را در هر شرايط – به صورت منفرد يا تركيبي- بيشتر تاييد مي نمايند. بر اين اساس و با آزمايش هاي بيشتر، تاثير ميزان كاتاليست تركيبي Ni:Mo مورد بررسي قرار گرفته و مشخص گرديد كه ميزان بيش از حد اين كاتاليست تركيبي، منجر به كاهش كيفيت نانولوله ها مي شود. به عبارت ديگر، با افزايش بيش از حد ميزان كاتاليست، ساختار كريستالي در محصول، كاهش يافته و قطر داخلي نانولوله ها نيز افزايش مي يابد. بهترين نتايج در شرايطي به دست آمد كه از Ni:Mo %۲:۱ به منظور سنتز نانولوله ها استفاده شد.

مراجع

1 - Iijima, S. (1991). *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, Nature, Vol. 354, PP. 56–58.

2 - V. Antisari,M. , Marazzi,R. and Krsmanovic, R. (2003). "Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environment", *Carbon*, Vol. 41, PP. 2393-2401.

3 – Zhu, H.W., Li, X.S., Jiang, B., Xu, C.L., Zhu, Y.F. and Wu, D.H. (2002). "Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique." *Chemical Physics Letters,* Vol. 336, PP. 664-669.

4 - Zeng, H., Zhu,L., Hao, G. and Sheng,R. (1998). *Synthesis of Various Forms of Carbon Nanotubes by AC Arc Discharge*, Carbon, Vol. 36, PP. 259-261.

5 – Ishigami, M., Cummings, J., Zettl, A. and Chen S. (2000). "A simple method for the continuous production of carbon nanotubes." *Chemical Physics Letters*, Vol. 319, PP. 457-459.

6 - Dar Wang, Sh. D., Chang, M. H., M. Der Lan, K., Wu, Ch. Ch., Cheng B, J. J. and Chang, H. K.(2005). "Synthesis of carbon nanotubes by arc discharge in sodium chloride solution." *Carbon,* Vol. 43, Issue 8, PP. 1792-1795.

7 - Koohsorkhi**,** J., Hosseinzadegan, H., Mohajerzadeh, S., Asl. Soleimani, E. and Arzi, E. (2005). "PECVD-grown carbon nanotubes on silicon substrates suitable for realization of field-emission devices." *Journal of Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 13, PP. 355-364.

8 - Sano N., Nakano J. and Kanki T. (2004). "Synthesis of single-walled carbon nanotubes with nanohorns by arc in liquid nitrogen." *Carbon* , Vol. 42, PP. 667-691.

9 - Zhang, Zh., Dewan, Ch., Kothari, S., Mitra, S. and Teeters, D.(2005). "Carbon nanotube synthesis, characteristics, and microbattery applications." *Materials Science and Engineering,* Vol. B 116, PP. 363–368.

10 - He, X., Jiang, L., Fan, Ch., Lei, J. and Zheng, M. (2007). "Chemical elimination of amorphous carbon on amorphous carbon nanotubes and its electrochemical performance." *Chemical Physics,* Vol. 334, PP. 253–258.

11 - Rakesh, A., Afre, T., Soga, T. J., Kumar, M., Ando, Y. and Sharon, M. (2005). "Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon and quartz substrate by spray pyrolysis of a natural precursor: Turpentine oil." *Chemical Physics Letters*, Vol. 414, PP. 6–10.

12 - Gong, Q. J., Li, H. J., Wang, X., Fu, Q.G., Wang, Zh. W. and Li, K. Zh.(2007). "In situ catalytic growth of carbon nanotubes on the surface of carbon cloth." *Composites Science and Technology,* Vol. 67, PP. 2986–2989.

13 - Huang, B., Huang, R., Jin, D. and Ye, D.(2007). "Low temperature SCR of NO with NH3 over carbon nanotubes supported vanadium oxides." *Catalysis Today*, Vol. 126, PP. 279–283.

14 - Wanliang, M.i., Jerry, Y.S.L., Li, Y. and Zhang, B. (2005). "Synthesis of vertically aligned carbon nanotube films on macroporous alumina substrates." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 81, PP. 185–189.

15 - Belin, T. and Epron, F. (2005). "Characterization methods of carbon nanotubes: a review." *Materials Science and Engineering,* Vol. B 119, PP. 105-118.

واژه هاي انگليسي به ترتيب استفاده در متن

1 - Arc Discharge
2 - Laser Ablation
3 - Chemical Vapor Deposition
4 - Thermalize
5 - Radial Breathing Modes