

TỔNG HỢP CARBON NANO SỢI TRÊN CÁC CHẤT MANG CÓ CẤU TRÚC

SYNTHESIS OF CARBON NANO FIBERS ON MACROSCOPIC STRUCTURED MATERIALS

Trương Hữu Trì, Nguyễn Đình Lâm

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; thtri@dut.udn.vn

Tóm tắt - Carbon nano sợi đã được nghiên cứu ứng dụng cho nhiều lĩnh vực khác nhau trong những thập niên vừa qua nhờ vào tính chất ưu việt của chúng. Tuy nhiên, quá trình tổng hợp thường thu được CNFs với kích thước nanomet, do đó khi sử dụng làm chất mang cho xúc tác cho các thiết bị phản ứng thì sẽ gặp phải một số nhược điểm như khó khăn trong việc phân tách xúc tác ra khỏi sản phẩm sau phản ứng, hay trở lực lớn khi sử dụng CNFs trong thiết bị với tầng xúc tác cố định. Ở nghiên cứu này, CNFs đã được tổng hợp lên bề mặt một số loại vật liệu nhằm tạo ra vật liệu composite có bề mặt riêng đủ lớn, với hình dạng và kích thước mong muốn, có thể sử dụng làm chất mang cho xúc tác hoặc chất hấp phụ trong các thiết bị tầng xúc tác cố định. Hình thái bề mặt của composite đã được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét, còn bề mặt riêng đã được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ.

Từ khóa - CNFs; phương pháp CVD; composite; BET; SEM.

Abstract - Carbon nano fibers (CNFs) have been applied in different areas during the last decades due to their novel properties. However, the carbon nano fibers obtained directly from synthesis processes are at nanometer dimension, so it causes a number of disadvantages such as: difficulties and expensiveness to separate the catalyst from reaction products, or being at high pressure while being used in fixed bed reactors. To overcome these problems, in this paper, carbon nano fibers are synthesized on the surface of different structured materials to create composite materials with quite high specific surface area, macroscopic shapes and desired sizes. Macroscopic carbon nano fiber based composites can be used as a catalytic support or absorbent in different types of reactors, especially in fixed bed reactors. The morphology of the final composites is studied by scanning electron microscope (SEM) and their specific surface areas are measured by nitrogen isothermal adsorption - desorption using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.

Key words - CNFs; CVD method; composite; BET; SEM.

1. Giới thiệu chung

Trong những thập niên vừa qua, carbon nano sợi (CNFs) đã nhận được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới cũng như ở Việt Nam nhờ vào các tính chất vật lý cũng như hóa học ưu việt của nó [1, 2]. Các kết quả nghiên cứu được công bố cho thấy CNFs đã thu hút được cộng đồng các nhà khoa học từ nghiên cứu cơ bản đến nghiên cứu ứng dụng. Trên thực tế, loại vật liệu này đã được sử dụng nhiều trong sản xuất vật liệu composite [1,3], vật liệu lưu trữ năng lượng [4] hay làm chất mang cho xúc tác trong các phản ứng hóa học [5-7].

Khi CNFs được sử dụng làm chất mang cho xúc tác trong các phản ứng hóa học thì loại vật liệu này sẽ thể hiện được nhiều ưu điểm khác nhau. Trước hết, đây là vật liệu không có vi mao quản (micropores) nên hạn chế được các quá trình chuyển khối ở sâu bên trong các vi mao quản, do đó sẽ hạn chế được một số phản ứng phụ không mong muốn, đặc biệt là các phản ứng xảy ra trong pha lỏng [8, 9], hơn nữa CNFs rất bền trong môi trường acid và kiềm nên chúng không bị ảnh hưởng khi làm việc trong những môi trường này; ngoài ra, khi xúc tác là các kim loại quý thì có thể dễ dàng thu hồi lại sau khi đốt cháy chất mang hoặc bằng cách cho xúc tác tác dụng với acid hoặc kiềm, cách xử lý này không thể thực hiện được đối với các chất mang truyền thống là oxide nhôm, oxide silic. Nhờ những đặc tính vừa nêu mà CNFs đã được sử dụng nhiều trong các phản ứng hydro hóa [10], dehydro hóa [11, 12].

Trong quá trình tổng hợp, CNFs thường thu được ở dạng rắn có kích thước rất nhỏ với đường kính khoảng vài chục nanomet và chiều dài lên đến micromet, do đó khi muốn sử dụng loại vật liệu trong các thiết bị phản ứng hoặc hấp phụ thì sẽ gặp phải một số nhược điểm như: khó khăn và chi phí cao để phân tách xúc tác ra khỏi sản phẩm sau phản ứng, hay trở lực quá lớn của vật liệu có kích thước nano

khi sử dụng CNFs trong các thiết bị xúc tác hay hấp phụ với tầng xúc tác cố định. Để giải quyết những khó khăn gặp phải này, các nhà khoa học đã tiến hành tổng hợp và tạo hình đồng thời CNFs lên trên bề mặt vật liệu đã được chế tạo với hình dạng và kích thước mong muốn [5, 7, 13], hoặc có thể sử dụng chất kết dính để tạo hình như kết quả công bố của Ping Li và các cộng sự đã sử dụng với carbon nano ống [14].

Ở nghiên cứu này, nhóm tác giả muốn trình bày kết quả về việc sử dụng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi (CVD: Chemical Vapor Deposition) để tổng hợp carbon nano sợi trên bề mặt một số loại vật liệu khác nhau, nhằm tạo ra những loại vật liệu composite có bề mặt riêng đủ lớn, với hình dạng và kích thước mong muốn và có thể sử dụng làm chất mang cho xúc tác hoặc làm chất hấp phụ trong nhiều dạng thiết bị khác nhau, đặc biệt là thiết bị với tầng xúc tác cố định. Đặc tính của sản phẩm cuối đã được đánh giá bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như xác định bề mặt riêng bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ, xử lý số liệu theo lý thuyết BET (Brunauer- Emmett - Teller), kính hiển vi điện tử quét (SEM: Scanning Electron Microscopy), nhằm xem xét hình thái bề mặt của composite thu được.

2. Thực nghiệm

2.1. Lựa chọn chất mang

Chất mang được sử dụng để tạo ra composite từ CNFs là silicon carbide dạng beta (β -SiC) được tạo ra ở dạng hình khối với cấu trúc tổ ong (ký hiệu S1), chất mang thứ hai là β -SiC được tạo hình ở dạng vành khuyên (ký hiệu S2), hai chất mang này được cung cấp bởi công ty Sicat (xem thêm ở hình 1 và 2) [15], chất mang thứ ba là carbon xốp (felt carbon or graphite microfilament) (ký hiệu S3) được cung cấp bởi công ty CeraMaterials [16] (xem thêm ở hình3).

Kích thước hình học của các chất mang này được trình bày trong bảng 1.

Silicon carbide dạng beta là vật liệu được sản xuất nhằm làm chất mang xúc tác cho nhiều phản ứng khác nhau [9,17], các kết quả cho thấy khi sử dụng β -SiC làm chất mang trong các phản ứng hóa học đã làm tăng cao độ chuyển hóa và độ chọn lọc khi so sánh với chất mang truyền thống như oxide nhôm. Tuy nhiên bề mặt riêng của loại vật liệu này thường nhỏ hơn $25\text{m}^2/\text{g}$ (xem các giá trị trong bảng 1). Vì vậy, việc gắn CNFs lên trên bề mặt của vật liệu sẽ làm tăng bề mặt riêng của chúng, do đó giúp cho việc phân tán pha hoạt tính trên bề mặt của chất mang được tốt hơn, như vậy, sẽ làm tăng khả năng tiếp xúc của chất phản

ứng với pha hoạt tính, hay nói cách khác sẽ làm tăng hoạt tính của xúc tác.

Đối với carbon xốp, đây là vật liệu có độ bền cơ, bền nhiệt tốt, đặc biệt là chúng khá trơ về mặt hóa học, vì vậy chúng có thể được sử dụng tốt trong các môi trường acid hoặc kiềm, ngoài ra, loại vật liệu này còn có thể được tổng hợp và tạo hình theo bất kỳ hình dạng mong muốn nào. Tuy nhiên, loại vật liệu này có bề mặt riêng rất nhỏ, thường nhỏ hơn $1\text{m}^2/\text{g}$ (xem các giá trị trong bảng 1), với bề mặt riêng quá nhỏ sẽ rất khó trong việc phân tán pha hoạt tính khi làm chất mang cho xúc tác. Vì vậy, việc nâng cao bề mặt riêng cho carbon xốp sẽ giúp tăng cao khả năng sử dụng chúng làm chất mang cho xúc tác trong các phản ứng hóa học.

Bảng 1. Kích thước hình học của chất nền.

Mẫu thí nghiệm Kích thước hình học	S1 (β -SiC)	S3 (Carbon xốp)	Mẫu thí nghiệm Kích thước hình học	S2 (β -SiC)
Chiều dài (mm)	600	500	Đường kính ngoài (mm)	160
Chiều rộng (mm)	350	400	Đường kính trong (mm)	100
Độ dày (mm)	100	100	Độ dài (mm)	150

2.2. Tổng hợp xúc tác

2.2.1. Nguyên vật liệu ban đầu

Tiền chất của pha hoạt tính được sử dụng là muối nitrat nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) có độ tinh khiết trên 98,5%. Với mục đích phủ CNFs lên trên bề mặt của carbon xốp và β -SiC, tác giả đã sử dụng chính carbon xốp và β -SiC làm chất mang cho pha hoạt tính (Ni) để tạo ra xúc tác cho quá trình tổng hợp CNFs. Nguồn carbon được sử dụng cho tổng hợp này là khí ethane, khí hydro được sử dụng cho quá trình chuẩn bị xúc tác và trong quá trình tổng hợp. Ngoài ra ở nghiên cứu này còn sử dụng khí argon trong giai đoạn đuổi không khí trong hệ thống ban đầu và trong quá trình làm nguội.

2.2.2. Quá trình tổng hợp xúc tác

Xúc tác được tổng hợp theo phương pháp tẩm ướt và quá trình tiến hành sẽ trải qua bốn giai đoạn như sau:

- *Đưa pha hoạt tính lên bề mặt chất mang:* Trước hết muối nitrat nickel 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 tẩm dung dịch muối sẽ được sấy khô. Quá trình này được lặp lại hai lần để bảo đảm bề mặt chất mang được thấm đều dung dịch chứa tiền chất xúc tác. Lượng muối nitrat nickel và chất mang được tính toán sao cho có thể thu được xúc tác 1% Ni/chất mang. Do bề mặt của các chất nền không lớn, nên tỷ lệ pha hoạt tính được nhóm tác giả sử dụng ở nghiên cứu này là rất nhỏ nhằm hạn chế sự hình thành tâm xúc tác với kích thước lớn.
- *Sấy khô:* Chất mang đã được tẩm muối sẽ đưa vào tủ sấy để được sấy khô ở 110°C trong 14h;
- *Nung:* Quá trình này được thực hiện ở 350°C trong 2h trong không khí nhằm chuyển muối nitrat nickel sang dạng oxide tương ứng;
- *Khử:* Quá trình này được thực hiện ở 400°C trong vòng 2h nhờ dòng khí H_2 , nhằm chuyển oxide nickel sang nickel kim loại, quá trình sẽ được thực hiện ngay trong thiết

bị tổng hợp CNFs, nhằm tránh cho pha hoạt tính bị oxy hóa trở lại nếu tiếp xúc với không khí.

2.3. Tổng hợp CNFs trên chất mang có cấu trúc

Nguyên liệu khí ethane, hydro và argon, trước khi đi vào hệ thống thiết bị phản ứng, các khí này sẽ được đưa qua lưu lượng kế để đo lưu lượng. Chất xúc tác Ni/chất mang đã được cân chính xác khối lượng, sẽ được đặt trong chiếc thuyền được làm bằng gốm rồi đưa vào thiết bị phản ứng đã được đặt sẵn trong lò gia nhiệt. Khí argon (với lưu lượng 60ml/phút) được sử dụng để đuổi không khí trong hệ thống trong thời gian 60 phút, sau đó khí argon được thay bằng khí hydro (với lưu lượng 100ml/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 giờ. Sau khi kết thúc, nhiệt độ của hệ thống được nâng lên đến nhiệt độ của quá trình tổng hợp (680°C), khi đã đạt nhiệt độ mong muốn thì hỗn hợp khí ethane và hydro với lưu lượng 100ml/phút (tỷ lệ $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$: 40/60) sẽ được đưa vào. Quá trình tổng hợp được tiến hành trong 1 giờ, sau đó hỗn hợp khí ethane và hydro sẽ được thay bằng khí argon và hệ thống sẽ được làm lạnh đến nhiệt độ môi trường, sản phẩm sẽ được lấy ra và đem cân để xác định khối lượng CNFs tạo thành và đã phủ trên bề mặt chất nền.

Trong nghiên cứu này, lượng CNFs tổng hợp được sẽ được đánh giá thông qua tỷ lệ CNFs tạo thành và gắn lên trên bề mặt vật liệu nền, tỷ lệ này sẽ được tính theo công thức sau:

$$\% \text{CNFs} = \frac{w1 - w2}{w2} * 100$$

(1)

Trong đó:

- %CNFs: là tỷ lệ CNFs tạo thành và gắn lên trên bề mặt chất nền (% khối lượng);
- w1: là khối lượng của mẫu sau phản ứng (gam);
- w2: là khối lượng của mẫu trước phản ứng (gam).

2.4. Đánh giá đặc tính của vật liệu

Bề mặt riêng cùng đường kính và thể tích trung bình của

mao quản được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ ở nhiệt độ -196°C trên thiết bị Tristar 3000. Hình thái bề mặt của composite được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JEOL 6700-FEG.

3. Kết quả và thảo luận

Ở nghiên cứu này chúng tôi đã tiến hành tổng hợp và đánh giá đặc tính của 03 mẫu. Mẫu 1 (ký hiệu M1) là composite của CNFs với β -SiC được tạo ra ở dạng hình khối với cấu trúc tổ ong, mẫu 2 (ký hiệu M2) là composite của CNFs với β -SiC được tạo hình ở dạng hình vành khuyên, mẫu 3 là composite của CNFs với carbon xốp (ký hiệu M3).

Khi kết thúc quá trình tổng hợp, cân khối lượng mẫu thu được và tính tỷ lệ CNFs phủ lên khối chất nền theo công thức 1, kết quả được trình bày trong bảng 2.

Kết quả giá trị đo bề mặt riêng trên cơ sở số liệu thực nghiệm của phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt nitơ ở -196°C và xử lý theo lý thuyết BET cùng đường kính trung bình và giá trị thể tích trung bình của mao quản được trình bày ở bảng 2.

Từ kết quả trình bày trong bảng trên cho thấy, sau khi phủ CNFs lên trên bề mặt chất nền thì giá trị bề mặt riêng BET của composite thu được đã tăng lên khá cao so với chất nền ban đầu, cao nhất trong trường hợp của carbon xốp (tăng thêm $59\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) còn đối với 02 trường hợp của β -SiC thì giá trị BET tăng thêm rất gần nhau (26 và $27\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Từ kết quả ở bảng 2 cũng cho thấy tỷ lệ phần trăm khối lượng của CNFs tạo thành so với chất nền sử dụng là không giống nhau, cao nhất trong trường hợp của carbon xốp và thấp nhất trong trường hợp β -SiC được tạo hình dưới dạng vành

khuyên. Tuy nhiên giá trị tỷ lệ phần trăm này rất khó so sánh vì khối lượng riêng của carbon xốp và β -SiC là không giống nhau, còn trong trường hợp 02 mẫu β -SiC thì cùng bản chất vật liệu nhưng việc định dạng khác nhau làm cho khối lượng riêng của chúng cũng không giống nhau. Kết quả thu được ở nghiên cứu này là phù hợp với kết quả được công bố bởi nhóm nghiên cứu của Jitendra và các cộng sự [13] khi tiến hành gắn CNFs lên bề mặt của chất nền là nickel được tạo ra ở dạng khối với cấu trúc tổ ong. Cụ thể, ở nghiên cứu này nhóm nghiên cứu của Jitendra đã khảo sát sự tăng khối lượng CNFs hình thành trên bề mặt chất nền, khi thời gian tổng hợp tăng từ 25 đến 60 phút thì phần trăm của CNFs được gắn trên chất nền tăng lên từ 11,2 đến 29,5 % khối lượng, và đồng thời bề mặt riêng BET của composite cũng tăng lên từ $10,2$ đến $27,7\text{m}^2/\text{gam}$ (bề mặt riêng BET của chất nền ban đầu khoảng $1\text{m}^2/\text{gam}$ [18]). Như vậy, so với chất nền được làm từ kim loại nickel thì các chất nền được sử dụng ở nghiên cứu này đã cho phép thu được composite có bề mặt riêng BET lớn hơn nhiều lần.

Kết quả trình bày ở bảng 2 cũng cho thấy, đối với 02 mẫu β -SiC, khi CNFs hình thành lên trên bề mặt của vật liệu thì sẽ làm giảm đường kính trung bình của mao quản. Đường kính trung bình mao quản của composite giảm có thể do sợi carbon nano khi hình thành trên bề mặt đã che lấp một số mao quản có đường kính lớn, hay do sự hình thành sợi carbon nano trên bề mặt bên trong các mao quản. Ngược lại với giá trị trung bình của đường kính mao quản, thể tích trung bình của mao quản của composite thu được tăng lên so với chất nền ban đầu.

Bảng 2. Đặc tính của chất nền và sản phẩm thu được

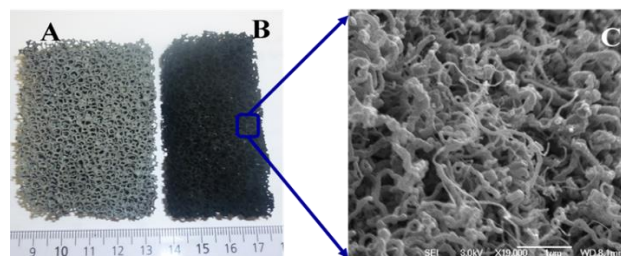
Mẫu thí nghiệm	S1	M1	S2	M2	S3	M3
Tính chất	(β -SiC)	(CNFs/S1)	(β -SiC)	(CNFs/S2)	(Carbon xốp)	(CNFs/S3)
Tỷ lệ CNFs tạo thành* (% khối lượng)	-	20	-	13	-	180
BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	16	42	24	53	<1	60
Đường kính trung bình mao quản (nm)	22	11	18	12	—	12
Thể tích trung bình mao quản ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0,07	0,1	0,1	0,13	—	0,11

Ghi chú: Giá trị tỷ lệ CNFs tạo thành* được tính theo công thức (1)

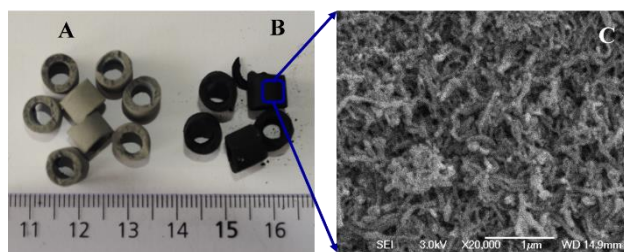
Nhằm đảm bảo cho quá trình tổng hợp sẽ phủ đều CNFs lên trên bề mặt trong toàn bộ khối chất nền, ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành quá trình tổng hợp trong thiết bị có đường kính bằng 38mm, khi đó với lưu lượng dòng nguyên liệu bằng 100ml/phút thì vận tốc của dòng lưu chất trong vùng phản ứng là khá nhỏ (khoảng $1,5\cdot 10^{-3}\text{m/s}$ tính theo lưu lượng dòng vào ở điều kiện tiêu chuẩn và các chất chưa bị phân hủy). Việc tiến hành quá trình tổng hợp với lưu lượng nhỏ sẽ đảm bảo cho sự khuếch tán tốt nhất của các nguyên tử carbon sinh ra, do quá trình phân hủy của vật chất chứa carbon ban đầu lên toàn bộ bề mặt của khối chất nền. Kết quả nghiên cứu ảnh chụp bằng cách sử dụng kính hiển vi truyền qua với độ phân giải lớn được công bố trước đây của nhóm chúng tôi [19] cho phép khẳng định CNFs sẽ được tổng hợp với quy trình được sử dụng ở nghiên cứu này. Ảnh chụp của các mẫu được trình bày trên các hình 1, 2 và 3.

Dựa vào sự tăng khối lượng của mẫu sau khi kết thúc quá trình, đồng thời so sánh màu sắc của chất nền với màu

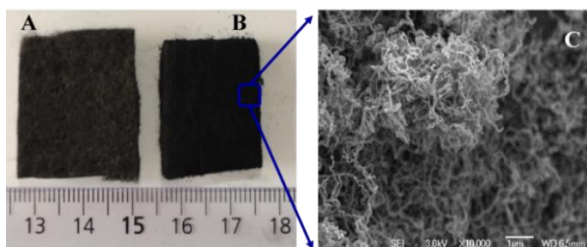
sắc của sản phẩm composite thu được (tương ứng với ảnh A và B trên các hình 1, 2 và 3) cho thấy quá trình tổng hợp đã phủ được một lớp đồng đều CNFs lên trên bề mặt của các chất nền, điều này có thể khẳng định rõ ràng hơn khi quan sát composite bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (ảnh C trên các hình 1, 2 và 3).



Hình 1. Ảnh chụp của mẫu 1. A, B ảnh chụp của chất mang β -SiC định hình ở dạng cấu trúc tổ ong và composite tổng hợp, C ảnh chụp SEM của mẫu composite

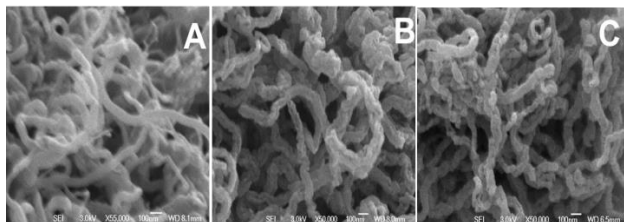


Hình 2. Ảnh chụp của mẫu 2. A, B ảnh chụp của chất mang β -SiC định hình ở dạng hình vành khuyên và composite tổng hợp, C ảnh chụp SEM của mẫu composite



Hình 3. Ảnh chụp của mẫu 3. A, B ảnh chụp của carbon xốp và composite tổng hợp, C ảnh chụp SEM của mẫu composite

Ở hình 4 trình bày ảnh chụp SEM với độ phân giải cao của các mẫu, kết quả cho thấy, khi sử dụng các chất nền khác nhau về vật liệu hay định dạng, nhưng quá trình tổng hợp được tiến hành trong cùng điều kiện, thì CNFs thu được có hình thái bên ngoài khá giống nhau, với đường kính trung bình của sợi nano vào khoảng 100nm và chiều dài lên đến kích thước micromet.



Hình 4. Ảnh chụp SEM có độ phân giải cao của các mẫu. A mẫu M1; B mẫu M2; C mẫu M3.

4. Kết luận

Ở nghiên cứu này nhóm tác giả đã thành công trong việc tổng hợp và gắn CNFs lên trên bề mặt của một số vật liệu có cấu trúc nhằm tạo ra vật liệu composite với cấu trúc hình học khác nhau. Kết quả tổng hợp vật liệu CNFs cho thấy rằng bản chất của các chất nền có ảnh hưởng đáng kể đến tỷ lệ CNFs tạo thành trong cùng một điều kiện tổng hợp, nhưng không làm thay đổi nhiều về đặc trưng hình thái học của vật liệu CNFs. Ngoài ra, kết quả phân tích đặc tính của sản phẩm thu được cho thấy bề mặt riêng BET của vật liệu composite tạo thành đã tăng lên nhiều lần so với vật liệu nền ban đầu, đây chính là cơ sở để các vật liệu composite này được ứng dụng làm chất mang xúc tác hoặc chất hấp phụ trong các nghiên cứu tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Krijn P. De Jong and JOHN W. Geus, "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, Vol.42, 2000, p.481-510.
- [2] Li chao Feng, NingXie and Jing Zhong, "Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications", *Materials*, Vol.7, 2014, p.3919-3945.
- [3] E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke, "Carbon nanofibers for composite applications", *Carbon*, Vol.42, 2004, p.1153-1158.
- [4] Vicente Jiménez, Ana Ramírez-Lucas, Paula Sánchez, José Luis Valverde, Amaya Romero, "Hydrogen storage in different carbon materials: Influence of the porosity development by chemical activation", *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2012, p.2498 – 2509.
- [5] Cuicui Zhang, Chunxiao Wang, Liang Zhan, Can Wang, Yanli Wang, Licheng Ling, "Synthesis of carbon foam covered with carbon nanofibers as catalyst support for gas phase catalytic reactions", *Materials Letters*, Vol.65, 2011, p.1889–1891.
- [6] Antonio Nieto-Márquez, Vicente Jiménez, Antonio Manuel Raboso, Sonia Gil, Amaya Romero, José Luis Valverde, "Influence of the chemical activation of carbon nanofibers on their use as catalyst support", *Applied Catalysis A: General*, Vol.393, 2011, p.78–87.
- [7] J.K. Chinthaginjala, A. Villa, D.S. Su, B.L. Mojeta, L. Lefferts, "Nitrite reduction over Pd supported CNFs: Metal particle size effect on selectivity", *Catalysis Today*, Vol.183, 2012, p.119 – 123.
- [8] R. Vieira, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, "Synthesis and characterisation of carbon nanofibres with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of C_2H_6/H_2 over nickel catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 274, 2004, p.1–8.
- [9] C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, L. Charbonnière, R. Ziesel, M.J. Ledoux, "Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions: An active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 170, 2001, p.155–163.
- [10] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 253, 2003, p.337–358.
- [11] I. Kvande, D. Chen, M. Rønning, H.J. Venvik, A. Holmen, "Highly active Cu-based catalysts on carbon nanofibers for isopropanol dehydrogenation", *Catalysis Today*, 2005, p.391–395.
- [12] Ping Li, Yi-Li Huang, De Chen, Jun Zhu, Tie-Jun Zhao, Xing-Gui Zhou, "CNFs-supported Pt catalyst for hydrogen evolution from decalin", *Catalysis Communications* 10, 2009 p.815–818.
- [13] Jitendra Kumar Chinthaginjala, Johannes Hendrik Bitter, Leon Lefferts, "Thin layer of carbon-nano-fibers (CNFs) as catalyst support for fast mass transfer in hydrogenation of nitrite", *Applied Catalysis A: General* 383, 2010, p.24–32.
- [14] Ping Li, Tie-Jun Zhao, Jing-Hong Zhou, Zhi-Jun Sui, Ying-Chun Dai, Wei-Kang Yuan, "Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process", *Carbon* 43, 2005, p.2701–2710.
- [15] <http://www.sicatcatalyst.com>
- [16] <http://www.ceramaterials.com/graphitecarbonfelt.html>
- [17] Trương Hữu Trì, Phạm Hữu Cường, "Using Beta Silicon Carbide as catalyst supports for Fischer-Tropsch synthesis", *Petrovietnam journal*, Vol: 7/2012, 2012, p.34-39.
- [18] Jitendra Kumar Chinthaginjala, "Hairy foam: thin layers of carbonnanofibers as catalyst support for liquid phase reactions", Dissertation at the University of Twente, ISBN: 978-90-365-3051-4.
- [19] Lai Truong-Phuoc, Tri Truong-Huu, Lam Nguyen-Dinh, Walid Baaziz, Thierry Romero, David Edouard, Dominique Begin, Izabela Janowska, Cuong Pham-Huu, "Silicon carbide foam decorated with carbon nanofibers as catalytic stirrer in liquid-phase hydrogenation reactions", *Applied Catalysis A*, Vol.469, 2014, p.81-88.