

**CATALYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY  
METHANE DECOMPOSITION**



Ms. Supapak Xuto

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

2002

ISBN 974-03-1563-1

**Thesis Title** : Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes by Methane  
Decomposition.  
**By** : Ms. Supapak Xuto  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Dr. Boonyarach Kitiyanan  
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej  
Prof. Daniel E. Resasco

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

*K. Bunyakit.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

**Thesis Committee:**

*Boonyarach Kitiyanon*  
.....  
(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

*Sumeth Chavadej*  
.....  
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

*Daniel Resasco*  
.....  
(Prof. Daniel E. Resasco)

*A. Osuwan*  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

*Thirasak Rirksomboon*  
.....  
(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

**ABSTRACT**

4371022063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM  
Supapak Xuto: Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes by  
Methane Decomposition.  
Thesis Advisors: Dr. Boonyarach Kitiyanan, Assoc. Prof.  
Sumaeth Chavadej, and Prof. Daniel E. Resasco, 41 pp. ISBN  
974-03-1563-1

Keywords : Catalytic Synthesis/ Carbon Nanotubes/ Methane Decomposition

The unique properties of carbon nanotubes have shown high potential for a wide range of applications. However, the carbon nanotubes are not in commercial market since they still can be produced in a small scale, causing the very high cost of this material. The production of carbon nanotubes by heterogeneous catalytic reaction is the most promising technique to commercially produce this material. Therefore, it is necessary to find a selective catalyst, feed gas, and reaction condition that preferentially produce high selectivity of carbon nanotubes. In this study, the families of Co-Mo, Fe-Mo catalysts on magnesium oxide have been systematically studied in order to find the catalysts for carbon nanotubes production by methane decomposition. Furthermore, feed gas composition and operating temperature have also been investigated for the carbon nanotubes production. The carbon products have been characterized by TGA, TEM and Raman spectroscopy. Among the studied catalysts, only Fe:Mo (2:1 molar ratio) can produce single-wall carbon nanotubes, while others yield multi-wall carbon nanotubes. When compare with the carbon products from CO disproportionation by Co-Mo/SiO<sub>2</sub> catalyst, the total amount of deposited carbon is higher, but the selectivity towards single-wall carbon nanotube is much lower. Moreover, the effect of reaction temperature in the range 700-1000 °C was further investigated with Co:Mo (1:1 mole ratio) catalysts.

## บทคัดย่อ

สุภาภัก ชูโต : การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์จากการสลายตัวของก๊าซมีเทน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes by Methane Decomposition)  
 อ. ที่ปรึกษา : ดร. บุนนรักษ์ กิตติยานันท์, รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช และ ศ. ดร. แดเนียล อี. รีซาสโก (Professor Daniel E. Resasco) 41 หน้า ISBN 974-03-1563-1

คุณสมบัติที่โดดเด่นของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotube) สามารถประยุกต์ใช้ได้อย่างแพร่หลายและอย่างมีประสิทธิภาพ จากการคาดคะเนพบว่าการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในเชิงพาณิชย์ สามารถผลิตได้โดยวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างวิภาค อย่างไรก็ตาม ยังจำเป็นต้องหาตัวเร่งปฏิกิริยา, ชนิดของก๊าซตั้งต้น และสภาวะของปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ในสัดส่วนที่สูง ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะสองชนิดในกลุ่มของ โคบอลต์-โมลิบดีนัม และเหล็ก-โมลิบดีนัม ที่มีส่วนผสมแตกต่างกัน ซึ่งอยู่บนตัวรองรับซิลิกาและแมกนีเซียมออกไซด์ และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์จากการสลายตัวของก๊าซมีเทน ทำการตรวจสอบบัติเฉพาะของผลิตภัณฑ์คาร์บอนที่ได้ด้วยเทคนิค TPO, TGA, TEM และ Raman จากศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โมลิบดีนัม ในสัดส่วน 2 ต่อ 1 โดยโมล เท่านั้นที่ทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ประเภทผนังเดี่ยว (Single-wall carbon nanotube) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้น (Multi-wall carbon nanotube) อย่างไรก็ตามปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์ประเภทผนังเดี่ยวยังเกิดในสัดส่วนที่ต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับซิลิกา ที่ได้จากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงระหว่าง 700 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมในสัดส่วน 1 ต่อ 1

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not have been possible without one of the assistance of the following individuals.

First of all, I would like to express my sincere thanks to all of my advisors Dr. Boonyarach Kitiyanan, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. Daniel E. Resasco for recommendations, problem solving skills, and encouragement throughout this thesis work. I also would like to thank Prof. Somchai Osuwan and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon for being on the thesis committee.

My gratitude is absolutely extended to all professors who taught and helped me to establish the knowledge, and the Petroleum and Petrochemical College's faculty and staffs for all kind assistance, cooperation and providing me an opportunity to pursue MS degree study.

I wish to express my special thanks to Jose Efrarin Herrera at the University of Oklahoma for the measurement of the Raman spectra.

I also would like to thank my fellows in the carbon nanotube group. They are Dr. Boonyarach Kitiyanan, Mr. Prueng Mahasawapakkul, Mr. Teerakun Boonphyong, Mr. Kathavut Visedchisri and Mr. Pisan Chungchamroenkit. I appreciate all the time we have shared ideas and also problem solving skills.

I would like to thank PPC's Ph.D. students and all my PPC friends for their unforgettable friendship. I had the most enjoyable time working with them all.

Finally, my deepest appreciation and whole-hearted gratitude are consecrated to my family for their unconditional support, love, and understanding, without them I may be nothing and in the middle of nowhere.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Acceptance Page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b> <span style="float: right;">1</span>
<b>II</b>	<b>LITERATURE SURVEY</b> <span style="float: right;">3</span>
2.1	Introduction to Carbon Nanotubes <span style="float: right;">3</span>
2.2	Properties and Applications of Carbon Nanotubes <span style="float: right;">3</span>
2.3	Productions of Carbon Nanotube <span style="float: right;">5</span>
2.3.1	Arc Discharge of Carbon Electrodes Technique <span style="float: right;">5</span>
2.3.2	Laser Evaporation of Carbon Graphite Technique <span style="float: right;">5</span>
2.3.3	Catalytic Reaction of Hydrocarbon Compounds Technique <span style="float: right;">7</span>
2.4	Characterizations of Carbon Nanotubes <span style="float: right;">10</span>
2.4.1	Raman Spectroscopy <span style="float: right;">10</span>
2.4.2	Transmission Electron Microscopy <span style="float: right;">11</span>
2.4.3	Temperature Programmed Analysis <span style="float: right;">11</span>
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> <span style="float: right;">13</span>
3.1	Materials <span style="float: right;">13</span>
3.2	Experimental Apparatus <span style="float: right;">13</span>

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3 Experimental Methods	15
3.3.1 Catalyst Preparation	15
3.3.2 Catalytic Synthesis Studies	15
3.4 Carbon Product Characterizations	18
3.4.1 Raman Spectroscopy	18
3.4.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)	18
3.4.3 Temperature Programmed Analysis	18
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>20</b>
4.1 Effect of Methane on the Carbon Nanotube Production	21
4.2 Effect of Catalyst Support on the Carbon Nanotube Production	26
4.3 Effect of Co:Mo Mole Ratio on the Carbon Nanotube Production	27
4.4 Effect of Fe:Mo Mole Ratio on the Carbon Nanotube Production	30
4.5 Effect of Reaction Temperature on the Carbon Nanotube Production	34
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>37</b>
5.1 Conclusions	37
5.2 Recommendations	37
<b>REFERENCES</b>	<b>38</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>40</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>41</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Summary of all catalytic synthesis of carbon nanotubes	17
4.1	Summary of total carbon yields	23
A.1	Surface area of catalyst supports	40
A.2	Surface area of catalysts	40



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	TEM images of (a) multi-wall carbon nanotube (b) single-wall carbon nanotube (from <a href="http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/imaging.html">http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/imaging.html</a> )	4
2.2	Carbon arc discharge apparatus; from Harris (1999)	6
2.3	Laser vaporization apparatus; from Harris (1999)	6
2.4	Reactor set up for catalytically growing carbon nanotubes; from Kitiyanan (2000)	7
3.1	Schematic of the experimental apparatus	14
4.1	Raman spectrum of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo/SiO <sub>2</sub> (1:1 mole ratio) catalyst	24
4.2	TPO profile of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo/SiO <sub>2</sub> (1:1 mole ratio) catalyst	24
4.3	Raman spectrum of carbon produced from CoMoCat® process prepared by disproportionation of CO on Co-Mo/SiO <sub>2</sub> (1:1 mole ratio) catalyst	25
4.4	TPO profile of carbon produced from CoMoCat® process prepared by disproportionation of CO on Co-Mo/SiO <sub>2</sub> (1:1 mole ratio) catalyst	25
4.5	Raman spectra of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo (1:1 mole ratio) over silica and magnesium oxide supports	26
4.6	Raman spectra of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo/MgO catalyst at various Co:Mo ratios	28
4.7	Thermograms of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo/MgO catalyst at various Co:Mo ratios	28

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.8	Derivative thermograms of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo/MgO catalyst at various Co:Mo ratios	29
4.9	Raman spectra of carbon produced by methane decomposition on Fe-Mo/MgO catalyst at various Fe:Mo ratios	31
4.10	Raman spectra at RBM range of carbon produced by methane decomposition on Fe-Mo/MgO catalyst at various Fe:Mo ratios	31
4.11	TEM image showing a mixture of SWNTs in bundle form and MWNTs produced by methane decomposition at 2:1 mole ratio	32
4.12	Derivative thermograms of carbon produced by methane decomposition on Fe-Mo/MgO catalyst at various Fe:Mo ratios	32
4.13	Thermograms of carbon produced by methane decomposition on Fe-Mo/MgO catalyst at various Fe:Mo ratios	33
4.14	Raman spectra of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo/MgO (1:1 mole ratio) catalyst at various reaction temperatures	35
4.15	Raman spectra at RBM range of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo/MgO (1:1 mole ratio) catalyst at various reaction temperatures	35
4.16	TEM image showing a mixture of SWNTs and MWNTs produced by methane decomposition on Co-Mo/MgO (1:1 mole ratio) catalyst at 900 °C	36
4.17	Thermograms of carbon produced by methane decomposition on Co-Mo/MgO ( 1:1 mole ratio) catalyst at various reaction temperatures	36