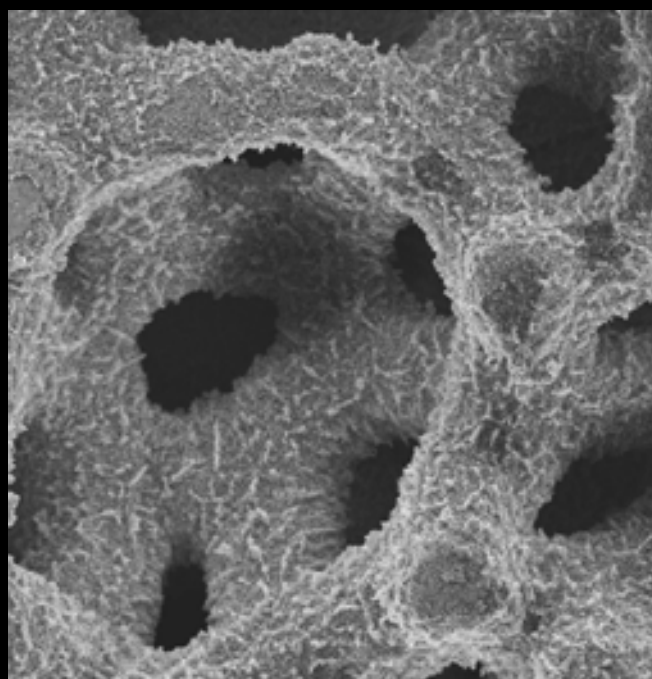
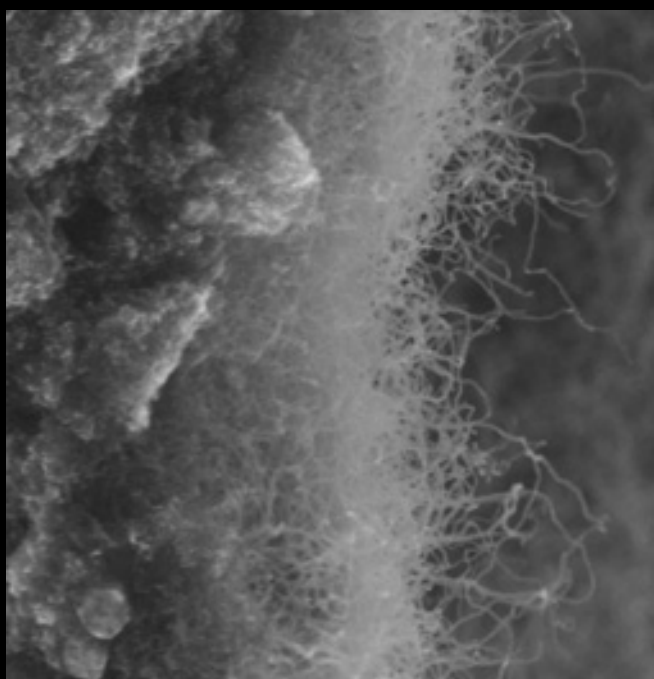


# Microstructured Catalyst Support Based on Carbon Nano-Fibers (CNFs)



**Nabeel Jarah**

# MICROSTRUCTURED CATALYST SUPPORT BASED ON CARBON NANOFIBERS

DISSERTATION

to obtain  
the doctor's degree at the University of Twente,  
on the authority of the rector magnificus,  
prof. dr. F. A. van Vught,  
on account of the decision of the graduation committee,  
to be publicly defended  
on Thursday October 28<sup>th</sup>, 2004 at 15.00 hrs

by

**Nabeel AbdulKareem Amin Jarrah**

Born on March 12<sup>th</sup>, 1972

in Irbid, Jordan

Dissertation committee:

Prof.dr.ir. G. J. Vancso, chairman	University of Twente
Prof.dr.ir. L. Lefferts, promoter	University of Twente
Dr. J. G. van Ommen, assistant-promoter	University of Twente
Prof.dr.ing. D. H. A. Blank	University of Twente
Prof.dr.ing. M. Wessling	University of Twente
Prof.dr.ir. Th. H. van der Meer	University of Twente
Prof.dr.ir J. C. Schouten	Technical University of Eindhoven
Prof.dr. F. Kapteijn	Technical University of Delft
Prof.dr.ir K. P. de Jong	University of Utrecht
Prof. M. J. Ledoux	University of Strasbourg

Publisher:

FEBO b.v.

Postbus 40100, 7504 RC Enschede, The Netherlands

© N. A. K. a. Jarrah, Enschede, 2004

---

No part of this book may be reproduced in any form of print, photo print, microfilm or any other means without written permission from the author / publisher.

---

ISBN: 90-365-2109-2

# Contents

---

<b>Summary</b>	<b>1</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>5</b>
<b>Summary in Arabic</b>	<b>9</b>
<b>CHAPTER 1</b>	<b>13</b>
<b>GENERAL INTRODUCTION</b>	<b>13</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>14</b>
<b>2. Comparison between different types of reactors</b>	<b>16</b>
2.1. Conventional technology	16
2.1.1. Slurry phase reactor	16
2.1.2. Fixed /Trickle bed reactor	16
2.2. Structured catalytic reactors	17
2.2.1. Monolith reactor	17
2.2.2. Foams	18
<b>3. Demands for superior structured catalyst in liquid phase operation</b>	<b>18</b>
<b>4. CNFs as catalyst support</b>	<b>19</b>
4.1. Carbon nano fibers (CNFs)	20
4.2. Immobilization of CNFs on structured supports	22
<b>5. Outline of this thesis</b>	<b>22</b>
<b>References</b>	<b>23</b>
<b>CHAPTER 2</b>	<b>27</b>
<b>DEVELOPMENT OF MONOLITH WITH A CARBON NANOFIBER WASHCOAT AS A STRUCTURED CATALYST SUPPORT</b>	<b>27</b>
<b>Abstract</b>	<b>27</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>28</b>
<b>2. Experimental</b>	<b>29</b>

2.1.	Materials	29
2.2.	Catalyst preparation	29
2.3.	Experimental set-up for carbon fiber formation	30
2.4.	Characterization	30
<b>3.</b>	<b>Results and Discussion</b>	<b>30</b>
3.1.	Characterization of the ceramic supports	30
3.2.	Characterization of NiO on monolith	31
3.3.	Carbon fiber formation on the monolith supports	32
3.4.	Characterization of carbon fiber washcoat	32
<b>4.</b>	<b>Conclusions</b>	<b>34</b>
	<b>Acknowledgments</b>	<b>35</b>
	<b>References</b>	<b>35</b>
<b>CHAPTER 3</b>		<b>37</b>
<b>SYNTHESIZING A CARBON NANO-FIBER LAYER ON A MONOLITH SUPPORT; EFFECT OF NICKEL LOADING AND FORMATION CONDITIONS</b>		<b>37</b>
<b>Abstract</b>		<b>37</b>
<b>1. Introduction</b>		<b>38</b>
<b>2. Experimental</b>		<b>39</b>
2.1.	Materials	39
2.2.	Characterization	39
2.3.	Catalyst preparation	40
2.4.	Experimental set-up for CNFs formation	40
<b>3. Results</b>		<b>41</b>
3.1.	Characterization of Ni on monolith	41
3.2.	CNFs formation on the monolith supports	43
3.3.	Structure of the CNFs	45
3.4.	Structure of the monolith	48
<b>4. Discussion</b>		<b>50</b>
4.1.	Parent Ni catalyst	50
4.2.	Formation and structure of CNFs	51
4.3.	Structure of the CNFs-monolith composite	52

<b>5. Conclusions</b>	<b>55</b>
<b>Acknowledgment</b>	<b>55</b>
<b>References</b>	<b>56</b>
<b>CHAPTER 4</b>	<b>57</b>
<b>IMMOBILIZATION OF A LAYER OF CARBON NANOFIBERS (CNFS) ON NI FOAM; A NEW STRUCTURED CATALYST SUPPORT</b>	<b>57</b>
<b>Abstract</b>	<b>57</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>58</b>
<b>2. Experimental</b>	<b>59</b>
2.1. Materials	59
2.2. Carbon nanofibers formation	60
2.3. Characterization	61
<b>3. Results</b>	<b>62</b>
3.1. Surface structure of original foam	62
3.2. Carbon nanofibers formation on Ni foam	63
3.3. Structure of the CNFs	63
3.4. Mechanical Stability	66
<b>4. Discussion</b>	<b>68</b>
4.1. Structure of CNFs and the final composite	68
4.2. Stability of the final composite	71
<b>5. Conclusions</b>	<b>74</b>
<b>Acknowledgments</b>	<b>74</b>
<b>References</b>	<b>75</b>

<b>CHAPTER 5</b>	<b>77</b>
<b>EFFECT OF THE SURFACE STATE OF NI FOAM ON CNFS FORMATION</b>	<b>77</b>
<b>Abstract</b>	<b>77</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>78</b>
<b>2. Experimental</b>	<b>79</b>
2.1. Materials	79
2.2. Formation of carbon nanofibers	79
2.3. Characterization	80
<b>3. Results</b>	<b>81</b>
3.1. Effect of pre-treatment on the surface morphology of the Ni foam	81
3.1.1. Effect of reduction pre-treatment:	81
3.1.2. Effect of oxidation pre-treatment:	82
3.1.3. Effect of oxidation followed by reduction pre-treatment:	84
3.2. Effect of the pre-treatment on the rate of CNFs formation	85
3.3. Effect of the pre-treatment on the structure of the synthesized CNFs	85
3.4. Effect of the time of formation on CNFs	86
<b>4. Discussion</b>	<b>91</b>
4.1. Effect of the pre-treatment on the morphology of the Ni foam surface	91
4.2. Effect of time of CNFs formation on the structure of the Ni-CNFs composites	92
4.3. Effect of surface morphology of the Ni foam on the texture of CNFs	93
4.4. Effect of surface morphology of the Ni foam on the yield of CNFs	94
<b>5. Conclusions</b>	<b>96</b>
<b>References</b>	<b>96</b>

<b>CHAPTER 6</b>	<b>99</b>
<b>FORMATION OF CARBON NANOFIBERS (CNFS) ON NI –NANO PARTICLES ON SI WAFER</b>	<b>99</b>
<b>Abstract</b>	<b>99</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>100</b>
<b>2. Experimental</b>	<b>100</b>
2.1. Materials	100
2.2. Carbon nanofibers formation	102
<b>3. Results</b>	<b>103</b>
3.1. Effect of reduction on the structure of the Ni particle	103
3.2. Effect of reduction temperature on the CNFs formation	105
3.3. Effect of the gas composition on the CNFs formation	105
3.4. Effect of the formation temperature on the CNFs formation	105
<b>4. Discussion</b>	<b>106</b>
4.1. Effect of the reduction temperature on the CNFs formation	106
4.2. Effect of the conditions on the CNFs formation	107
<b>5. Conclusions</b>	<b>108</b>
<b>References</b>	<b>109</b>
<b>CHAPTER 7</b>	<b>111</b>
<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>111</b>
1.1. The formation of CNFs on macro-structured supports	111
1.2. Application of the composite materials as structured catalyst support	113
1.3. Catalyst preparations and future outlook	113
1.4. Recommendations on the preparation of these composite materials	115
<b>References</b>	<b>116</b>
<b>Publications</b>	<b>119</b>
<b>Acknowledgement</b>	<b>121</b>
<b>Resume</b>	<b>123</b>

## Summary

The work described in this thesis has provided information about the preparation of micro-structured materials based on carbon nano-fibers (CNFs), which were immobilized on macro-structured supports. The CNFs were catalytically produced *via* the decomposition of hydrocarbons (i.e. CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) over nickel. Two macro-structured materials were used as examples i.e. **ceramic monolith** and **metal foam**. From the perspective of the use of monoliths as structured materials to support catalysts, this work aims on the preparation of improved washcoats based on CNFs, competing the well known relatively dense inorganic washcoats. Metal foams are much less explored as structured catalyst supports and in this case the preparation of stable and uniform washcoats is still a challenge.

Chapters 2 and 3 discuss the results of the immobilization of CNFs on **monolith** support. The detailed microscopic evaluation of the monolith revealed that at the outer surface of the washcoat a hairy layer is formed with a typical thickness of 1 μm containing CNFs exclusively. The structure of this layer is similar to the inverse structure of a traditional alumina washcoat, although much thinner. The hairy layer is supported on a composite layer containing both CNFs and fragments of the alumina washcoat. It turns out that the thickness of the CNFs layer at the outermost surface as well as the diameter of the fibers increases with mean Ni-particle size.

Formation of CNFs on the monolith using methane leads to immediate fragmentation and doubling of the thickness of the washcoat, independent on the amount of CNFs. Thus, a macro-porous composite layer of entangled alumina particles and CNFs is formed. The pore size in the washcoat was 5-20 nm, whereas the typical diameter of the CNFs was 10-30 nm. It is obvious that the formation of a CNF with a diameter larger than that of the pore would result in an immediate fragmentation of the washcoat. The total porosity decreases with the amount of CNF whereas the surface area per gram monolith increases.

Extensive formation of CNFs out of the washcoat results in detachment of the washcoat from the cordierite because a hairy layer of CNFs is formed on the interface between the washcoat and the cordierite, resembling the hairy layer on the outer surface of the washcoat. Furthermore, extended formation of CNFs inside the cordierite body causes disintegration of the monolith body when macro-pores are locally overfilled with CNFs.

Methane is preferred over ethene for the formation of CNFs because ethene forms CNFs rapidly even on relatively large Ni particles, resulting in thick fibers up to 70 nm in the macro-porous cordierite, destroying the monolith.

Chapters 4 and 5 discuss the result of the immobilization of CNFs on **Ni foam**. A rough and hairy layer of entangled CNFs was formed on the surface of the foam. The surface area of the Ni foam increased from less than 1 m<sup>2</sup>/g to about 30 m<sup>2</sup>/g. The pore volume of the synthesized CNFs layer is 1 cm<sup>3</sup>/g. Moreover, the voids between the CNFs are macropores and thus significantly larger than the typical mesopores in conventional inorganic catalyst supports.

The formation of CNFs on polycrystalline Ni started with formation of Ni<sub>3</sub>C, which then decomposes into Ni and carbon. As a result, a rough surface with small Ni particles (10-100 nm) is formed when the polycrystalline Ni surface was exposed to ethene at 450°C for 0.5 hour. Some of the Ni particles started to synthesize CNFs with diameters between 10 and 70 nm. The size of the Ni particles is significantly smaller than the size of the grains in the Ni foam (1-10 μm). Thus, fragmentation of the Ni grains into small Ni particles occurs before CNFs start to form.

The formation rate of CNFs on oxidized Ni foam was one order of magnitude higher than the rate on reduced Ni foam. It is concluded that C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> was able to reduce NiO under the formation conditions forming Ni nuclei. It is suggested that these nuclei are directly converted to small Ni<sub>3</sub>C particles, which grow and then decomposes when the size surpasses the window that allow the formation of CNFs. Obviously, the formation of small Ni<sub>3</sub>C particles from Ni nano particles, produced by in-situ reduction of NiO will be faster than the Ni<sub>3</sub>C formation from large (microns) Ni crystals.

The formation rate of CNFs on pre-shaped small Ni particles supported on monolith takes off with a high rate followed by deactivation exclusively. In contrast, formation rate of CNFs on polycrystalline Ni foam at constant temperature initially increased, reached a maximum value and then decreased. The initial increase in the formation rate of CNFs on polycrystalline Ni is caused by the necessity of fragmentation of Ni grains into small Ni particles.

The integrity of the samples and strong attachment of the CNFs to the Ni foam surface or to monolith are necessary for application of the final composite materials as structured catalyst supports. The monoliths can easily disintegrate when CNFs formation is

excessive, either in the cordierite or on the interface between the cordierite and the washcoat. Thus, having a high Ni concentration at the outer surface of the washcoat and no Ni in the cordierite as well as choosing a low activity of the carbon containing gas (i.e. CH<sub>4</sub>) are essential to form CNFs without excessive formation of CNFs in the cordierite.

The integrity of the Ni foam was lost after synthesizing 138 wt% CNFs at 500°C in 3 hours. On the other hand, the foams were stable after synthesizing 50 wt% CNFs at 450°C in 6 hours. The Ni foam collapsed at high temperature because of the increase in the rate of corrosive metal dusting with temperature. As opposed to metal dusting, it seems that dissolution of small amounts of carbon from ethene dissociation in the Ni foam increases the mechanical strength of the foam. In both cases, the CNFs layer can withstand shear forces caused by flowing water (1 m/s) through the composite sample.

Chapter 6 further investigate the formation of CNFs on polycrystalline Ni. Well-ordered, perfectly coordinated polycrystalline Ni particles with different sizes supported on silicon wafer were used to form CNFs. This study allowed us to correlate the properties of individual CNFs formed with the local morphology of the Ni surface. However, the formation of nickel silicide resulted in decreasing the formation rate of CNFs compared to the formation rate on Ni foam. We suggested that lowering of the carbon activity *via* addition of H<sub>2</sub> resulted in homogenous distribution of carbon in the particle. This can explain why the particle fragmented completely into smaller particles.

Finally, in Chapter 7, the composite materials synthesized were qualitatively evaluated and a future research plan was recommended in order to optimise the composite materials as catalyst support in liquid phase.

---

## Samenvatting

Het werk beschreven in dit proefschrift geeft informatie over de bereiding van microgestructureerd materiaal gebaseerd op koolstof nano-vezels (carbon nano-fibres CNF's), welke vast zitten op een macrogestructureerde drager. De CNF's worden katalytisch geproduceerd via de ontleding van koolwaterstoffen (b.v.  $\text{CH}_4$  of  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) over nickel. Twee macro gestructureerde materialen (**een keramische monoliet en een metaal schuim**) werden als voorbeeld gebruikt. Vanuit het perspectief van het gebruik van monolieten als gestructureerde materialen voor katalysator dragers, richt dit werk zich op de bereiding van verbeterde washcoats gebaseerd op CNF's, om te concurreren met de goed bekende relatief dichte anorganische washcoats. Metaal schuimen zijn veel minder goed onderzocht als gestructureerde katalysator dragers en in dit geval is de bereiding van een stabiele en uniforme washcoat nog steeds een uitdaging.

Hoofdstuk 2 en 3 bediscussieert de resultaten van de immobilisering van CNF's op een monoliet drager. De gedetailleerde microscopische evaluatie van de monoliet gaf te zien dat op het buiten oppervlak van de washcoat een harige laag is gevormd met een typerende dikte van 1  $\mu\text{m}$ , die alleen CNF's bevat. De structuur van deze laag is gelijk aan de inverse structuur van een traditionele alumina washcoat, alleen veel dunner. Deze harige laag zit op een composiet laag, die zowel CNF's als fragmenten van de alumina washcoat bevat. Het blijkt dat zowel de dikte van de CNF's in de buitenste laag als de diameter van de koolstof vezels toeneemt met de gemiddelde Ni-deeltjes grootte.

De vorming van CNF's op de monoliet met behulp van methaan, geeft onmiddellijke fragmentatie en verdubbeling van de dikte van de washcoat, onafhankelijk van de hoeveelheid CNF's. Zodoende wordt een composiet laag van verstrengelde alumina deeltjes en CNF's gevormd. De porie grootte in de washcoat was 5-20 nm, terwijl de typerende diameter van de CNF's 10-30 nm was. Het is vanzelfsprekend dat de vorming van een CNF met een diameter groter dan die van de porie, zal resulteren in de onmiddellijke fragmentatie van de washcoat. De totale porositeit neemt af met de hoeveelheid CNF's, terwijl het oppervlak per gram materiaal toeneemt.

Buitensporige vorming van CNF's uit de washcoat resulteert in het loslaten van de washcoat van het corderiet, omdat een harige laag CNF's wordt gevormd op het vlak

tussen de washcoat en het corderiet, die lijkt op de harige laag op het buiten oppervlak van de washcoat. Verder geeft voortgezette vorming van CNF's binnen in het corderiet lichaam, desintegratie van het monoliet lichaam, als de macroporiën lokaal overgevoerd raken met CNF's.

Methaan wordt geprefereerd boven etheen voor de vorming van CNF's, omdat etheen sneller CNF's vormt, zelfs op relatief grote Ni deeltjes, hetgeen resulteert in dikke koolstof vezels tot 70 nm, welke de monoliet vernielen.

Hoofdstuk 4 en 5 behandelen de resultaten van het immobiliseren van CNF's op **nikkel schuim**. Een ruwe en harige laag van verstrengelde CNF's wordt gevormd op het oppervlak van het schuim. Het oppervlak van het nikkel schuim neemt toe van minder dan  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  tot ongeveer  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ . Het porievolume van de gesynthetiseerde CNF's laag is  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Bovendien is de lege ruimte tussen de CNF's macroporeus en dus aanzienlijk groter dan de typische mesoporiën in conventionele katalysator dragers.

De vorming van CNF's op polykristallijn Ni begint met de vorming van  $\text{Ni}_3\text{C}$ , dat ontleedt in Ni en C. Als resultaat wordt een ruw oppervlak met kleine nikkel deeltjes (10-100 nm) gevormd, wanneer het polykristallijne oppervlak wordt blootgesteld aan etheen bij  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  gedurende 0,5 uur. Sommige van de Ni deeltjes beginnen CNF's te maken met diameters tussen 10 en 70 nm. De grootte van deze Ni deeltjes is beduidend kleiner dan de grootte van de korrel in het nikkel schuim (1-10  $\mu\text{m}$ ). Bijgevolg, treedt er dus fragmentatie van de Ni korrels in kleinere Ni deeltjes voor de CNF's beginnen te groeien.

De vormingssnelheid van CNF's op geoxideerd Ni schuim was een orde van grootte hoger dan de snelheid op gereduceerd Ni schuim. Er wordt geconcludeerd dat  $\text{C}_2\text{H}_4$  in staat is om NiO te reduceren onder de vormingscondities voor het ontstaan van Ni kernen. Er wordt gesuggereerd dat deze kernen direct worden omgezet in kleine  $\text{Ni}_3\text{C}$  deeltjes, die groeien en dan ontleden, wanneer hun grootte de grens passeert, die de vorming van CNF's toestaat. Ogenschiedlijk is de vorming van kleine Ni deeltjes uit Ni nano deeltjes, geproduceerd door de in-situ reductie van NiO, sneller dan de  $\text{Ni}_3\text{C}$  vorming uit grote (microns) Ni kristallen.

De vormingssnelheid van CNF's op voorgevormde kleine Ni deeltjes gedragen op een

monoliet, start met een grote snelheid, gevolgd door uitsluitend deactivering. In tegenstelling hiermee neemt op polykristallijn Ni schuim de vormingssnelheid van CNF's bij constante temperatuur in het begin alleen maar toe, bereikt dan een maximum en neemt weer af. De initiële toename in de vormingssnelheid van CNF's op polykristallijn Ni wordt veroorzaakt door de noodzaak van de fragmentatie van de Ni korrels in kleinere Ni deeltjes.

De integriteit van de monsters en de sterke hechting van de CNF's aan het Ni schuim of de monoliet zijn nodig voor het toepassen van het uiteindelijke composiet materiaal als een gestructureerde katalysator drager. De monolieten kunnen gemakkelijk uiteen vallen wanneer de CNF's vorming te overdadig is, of in het corderiet of in het tussenvlak van het corderiet en de washcoat. Dus is het creëren van een hoge Ni concentratie aan het buitenoppervlak van de washcoat en geen Ni in het corderiet, alsmede het kiezen van een koolstof bevattend gas met een lage activiteit (b.v.  $\text{CH}_4$ ) van het grootste belang voor de vorming van CNF's zonder excessieve vorming van CNF's in het corderiet.

De integriteit van het Ni schuim ging verloren na het synthetiseren van 138 wt% CNF's bij 500 °C in 3 uur. Anderzijds waren de schuimen stabiel na synthese van 50 wt% CNF's bij 450 °C in 6 uur. Het Ni schuim valt bij hoge temperatuur uit elkaar omdat de snelheid van corrosief metal dusting toeneemt met de temperatuur. Als tegenstelling tot de metal dusting, schijnt het oplossen van kleine hoeveelheden koolstof van de etheen dissociatie, de mechanische sterkte van het schuim te doen toenemen. In beide gevallen kan de CNF's laag de afschuifkrachten van stromend water (1 m/s) door het composiet materiaal gemakkelijk weerstaan.

In hoofdstuk 6 wordt de vorming van CNF's op polykristallijn Ni verder onderzocht. Goed geordend perfect gecoördineerd polykristallijne Ni deeltjes met verschillende grootten gedragen op een silicium wafer, werden gebruikt om CNF's te vormen. Deze studie geeft inzicht in de correlatie van de eigenschappen van de individuele CNF's gevormd met de lokale morfologie van het Ni oppervlak. Jammer genoeg vertraagde de vorming van Ni silicide de snelheid van CNF's vorming vergeleken met de snelheid op nikkel schuim. Wij suggereren dat het verlagen van de koolstof activiteit via het toevoegen van  $\text{H}_2$  resulteert in een homogene verdeling van koolstof in het deeltje. Dit kan verklaren, waarom het deeltje volledig fragmenteert in kleinere deeltjes.

Tenslotte wordt in hoofdstuk 7 het gesynthetiseerde composietmateriaal kwalitatief geëvalueerd en toekomstige onderzoeksplannen aanbevolen voor de ontwikkeling van stabiele gestructureerde composietmaterialen als katalysator drager, die gebruikt kunnen worden bij de katalyse van vloeistoffase reacties, met als resultaat minder massatransport limitering en dus een hogere conversie en een betere selectiviteit.

## ملخص

تزودنا هذه الأطروحة بمعلومات عن كيفية تحضير مواد تركيبية ميكرومترية من خيوط كربونية نانومترية والتي تم تثبيتها على مواد تركيبية كبيرة الحجم نسبياً. لقد تم انتاج هذه الخيوط الكربونية عن طريق تحطيم غاز الميثان والايثلين بمساعدة محفزات تحتوي على النيكل. تم تثبيت هذه الخيوط على مادتين هما مفاعل المونوليث والفيلتر المعدني. يحتوي مفاعل المونوليث على طبقة رقيقة غير عضوية وذات كثافة عالية نسبياً مثل اوكسيد الالمنيوم. هذه الطبقة هي التي تحمل المحفز في مفاعل المونوليث. الهدف من انتاج هذه الخيوط الكربونية على مفاعل المونوليث هو انتاج طبقة من نوع مطور ينافس الطبقة غير العضوية الموجودة حالياً. الفلتر المعدني لم يتم اختباره لغاية الآن كحامل تركيبى للمحفزات وبالتالي فان تحضير طبقة ذات مساحة واسعة وثابتة على الفلتر ما زال تحدياً.

الفصل الثاني والثالث يناقشان نتائج تحضير وتثبيت الخيوط الكربونية على مفاعل المونوليث. تقييم نتائج الدراسة الميكروسكوبية للمونوليث بينت ان السطح الخارجي للمونوليث يحتوي على طبقة من الخيوط الكربونية بسماكة ميكرومتر واحد تغطي الطبقة العضوية. ان بناء هذه الطبقة الكربونية يحاكي العكس تماماً للطبقة العضوية. ان طبقة الخيوط الكربونية محمولة على طبقة خليط من الخيوط الكربونية وقطع صغيرة من الطبقة غير العضوية. لقد تبين من خلال الدراسة أن سماكة طبقة الخيوط الكربونية وقطر الخيط الكربوني يزدادان بزيادة معدل حجم بلورة النيكل.

لقد أدى تكوين هذه الخيوط الكربونية على المونوليث باستخدام غاز الميثان الى تحطم مباشر للطبقة غير العضوية وبالتالي فان سماكة هذه الطبقة قد تضاعفت بغض النظر عن كمية الخيوط الكربونية التي تم تكوينها وبالتالي تم تكوين الطبقة الخليط المشار اليها سابقاً. ان قطر المسامات في الطبقة غير العضوية كان يتراوح بين ٥ - ٢٠ نانوميتر، بينما كان قطر الخيوط الكربونية يتراوح بين ١٠ - ٣٠ نانوميتر. من الواضح ان تكوين خيوط كربونية بقطر أكبر من قطر المسامات أدى الى التحطم المباشر للطبقة غير العضوية. وبالتالي فان الحجم المسامي لكل غرام من المونوليث كان ينقص بزيادة كمية الخيوط الكربونية المنتجة.

انتاج خيوط كربونية بكميات كبيرة أدى الى انسلاخ الطبقة غير العضوية عن المونوليث وذلك لأن طبقة من الخيوط الكربونية نمت بين المونوليث والطبقة غير العضوية. بالإضافة لذلك فان زيادة انتاج الخيوط الكربونية أدت الى تحطيم كامل للمونوليث، حيث أنه تم تعبئة بعض المسامات الكبيرة في المونوليث بالخيوط الكربونية. ان استخدام غاز الميثان لانتاج الخيوط الكربونية أفضل من استخدام الايثلين لان الأخير يكون خيوط كربونية بشكل سريع ومن حبيبات نيكل كبيرة. وبالتالي فانه يتكون خيوط كربونية سميكة (لغاية ٧٠ نانوميتر) وهذه بدورها تؤدي الى تحطيم المونوليث.

الفصل الرابع والخامس من هذه الأطروحة يناقشان نتائج تثبيت وانتاج الخيوط الكربونية على الفلتر المعدني والذي يتكون من نيكل. لقد تم تكوين طبقة خشنة من الخيوط الكربونية المتشابكة على سطح الفلتر مما أدى الى زيادة مساحة الفلتر من متر مربع واحد الى ٣٠ متر مربع للغرام الواحد. لقد تم تقدير الحجم الفراغي للخيوط الكربونية

بملييلتر واحد لكل غرام. بالإضافة الى ذلك فان الفراغات بين الخيوط الكربونية كبيرة مقارنة بالمسامات الصغيرة في الطبقة غير العضوية.

لقد بدأ تكوين الخيوط الكربونية على سطح فيلتر النيكل بتكوين مركب كربيد النيكل والذي بدوره تحلل الى نيكل وكربون. نتيجة لذلك تكوّن سطح خشن من حبيبات نيكل صغيرة بحجم يتراوح بين ١٠ - ١٠٠ نانوميتر بعد تعريض سطح النيكل لغاز الأيثلين لمدة نصف ساعة عند درجة حرارة ٤٥٠ م. لقد بدأت بعض حبيبات النيكل بتكوين خيوط كربونية بقطر يتراوح بين ١٠ - ٧٠ نانوميتر. ان حجم حبيبات النيكل أصغر بكثير من حجم الجرين للنيكل والتي يتراوح طولها بين ١ - ١٠ ميكروميتر. من خلال ذلك تم استنتاج أن تفكك النيكل الى حبيبات صغيرة قد حدث قبل بداية تكوين الخيوط الكربونية.

لقد تبين أن معدل تكوين الخيوط الكربونية على سطح نيكل مؤكسد هو أعلى بعشرة أضعاف من معدل التكوين على نيكل غير مؤكسد. ان ذلك يعني أن غاز الأيثيلين كان قادراً على تحويل أوكسيد النيكل الى معدن النيكل تحت ظروف التجربة وبالتالي تكوين نواة من النيكلز لقد اقترحنا خلال الدراسة ان هذه النواة تتحول مباشرة الى حبيبة من كربيد النيكل و التي تنمو و تتحلل عندما يصبح حجمها قادراً على انتاج خيط كربوني. من الواضح ان معدل تكوين حبيبات كربيد النيكل, ابتداءً من نواة نيكل صغيرة أسرع من معدل حبيبات من كربيد النيكل من حبيبة كبيرة من النيكل.

لقد ابتداءً انتاج الخيوط الكربونية بمعدل عالٍ من حبيبات النيكل المحمولة على المونوليث ثم بعد ذلك انخفض بشكل مستمر. على العكس من ذلك فان معدل تكوين الخيوط الكربونية على فلتر النيكل ازداد في البداية حتى وصل الى أعلى قيمة ثم انخفض بعد ذلك. ان السبب وراء زيادة معدل انتاج الخيوط الكربونية على فلتر النيكل كان بسبب ضرورة تكوين حبيبات نيكل صغيرة عن طريق تفتيت فلتر النيكل.

ان ضمان سلامة المواد التي تم انتاجها من التفتت و قوة الارتباط بين الخيوط الكربونية و فلتر النيكل أو المونوليث هما عاملان مهمان لتطبيق هذه المواد كحامل للمحفزات. لقد بينا أنه يمكن تحطيم المونوليث عندما تنتج كمية كبيرة من الخيوط الكربونية اما بين الطبقة غير العضوية و المونوليث أو داخل المونوليث نفسه. لذلك يجب أن نتحكم بكمية النيكل الموجودة في هذين المكانين. بالإضافة لذلك فان اختيار غاز ذو تفاعل معتدل مثل الميثان مهم لتكوين الخيوط الكربونية مع عدم تحطيم المونوليث.

لقد تم تحطيم فلتر النيكل بشكل كامل عندما أنتج ١٣٨٪ من الخيوط الكربونية ولمدة ثلاث ساعات تحت درجة حرارة ٥٠٠ م. من ناحية أخرى فان الفاتر لم يتحطم بعد انتاج ٥٠٪ من الخيوط الكربونية لمدة ٦ ساعات تحت درجة حرارة ٤٥٠ م. ان السبب وراء تحطم الفلتر تحت درجة حرارة عالية هو زيادة معدل تآكل المعدن. على العكس من هذا التآكل فانه تبين ان ذوبان كمية قليلة من الكربون في النيكل أدت الى زيادة قوته. في كلتا الحالتين (الفلتر المعدني و المونوليث) فان طبقة الخيوط الكربونية تحملت قوة احتكاك ناتجة عن تدفق ماء بسرعة ١ م/ث خلال هذه المواد.

الفصل السادس يدرس بشكل أعمق تكوين الخيوط الكربونية على النيكل. لقد تم إنتاج الخيوط الكربونية على حبيبات نيكل بأحجام مختلفة و محمولة بشكل مرتب على سيليكون بحيث يمكن تحديد مكان أي حبيبة بسهولة. لقد مكنا هذا الفصل من ربط خصائص كل خيط كربوني مع كل حبيبة نيكل أنتجت ذلك الخيط. للأسف ان تكون سيليسايد النيكل أدى الى انقاص معدل تكوين الخيوط الكربونية. مقارنة بمعدل انتاجها من فلتر النيكل. نحن نفترض ان تخفيض نشاط الكربون باضافة هيدروجين أدى الى وجود متجانس للكربون في حبيبة النيكل. لقد أدى ذلك الى تفتيت الحبيبة بشكل متجانس الى حبيبات صغيرة نسبياً.

أخيراً, لقد تم تقييم أولي للمواد التي تم انتاجها و تم اقتراح خطة مستقبلية لتطوير و تحسين هذه المواد ليتم استعمالها كحامل للمحفزات في تفاعلات السوائل.