

## SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS DE ZrO<sub>2</sub>-NANOTUBOS DE CARBONO-Mo.

FELIPE LEGORRETA GARCÍA<sup>1\*</sup>, MA. AURORA VELOZ RODRIGUEZ<sup>1</sup>,  
VICTOR E. REYES CRUZ<sup>1</sup>, LETICIA E. HERNÁNDEZ CRUZ<sup>1</sup>,  
CHRISTOPHE LAURENT<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hgo., México, C.P. 42184.

<sup>2</sup>Université de Toulouse, Institut Carnot CIRIMAT, UPS CNRS, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne Toulouse cedex 9, France, 31062  
Correo electrónico de contacto : felegorreta@hotmail.com

### ABSTRACT

Ceramics powders of Mo<sup>2+</sup> stabilized zirconia by the nitrate/urea route were synthesized. The powder of solution solid were characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution scanning electron microscopy (SEM-FEG) and analyzed by BET method for determine the specific surface area. The solid solution obtained, was reduced in H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> atmosphere at 1000°C. The carbon content in the powders and analysis of specific surface area BET was determined, also was characterized by XRD and SEM-FEG and transmission electron microscopy (TEM). The nanocomposite of carbon nanotubes-molibdene-zirconia (CNT-Mo-ZrO<sub>2</sub>) shown contents 5.3 Wt. % and a specific surface area 7.4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. The crystallographic analysis revealed a decrease of 20% tetragonal phase in the nanocomposite. Observations in SEM-FEG show a homogeneous material containing carbon nanotubes on all surfaces of ceramic particles. Observations by TEM could assume the presence of multiwall CNT.

**Keywords:** ZrO<sub>2</sub>-Mo; Nanocomposite; Carbon nanotubes.

### RESUMEN

Se realizó la síntesis de polvos de zirconia estabilizada con Mo<sup>2+</sup> por el método de combustión urea / nitrato. Los polvos de la solución sólida fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB-FEG) y se efectuó un análisis del área superficial específica por el método BET. Posteriormente a la solución sólida obtenida se le realizó una reducción selectiva en una atmósfera de H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> a 1000°C a fin de producir el nanocompósito ZrO<sub>2</sub>-NTC-Mo. Se determinó el contenido de carbono y del área superficial específica BET de los nanocompósitos. También fueron caracterizados por DRX, MEB-FEG y microscopía electrónica de transmisión (MET). El análisis del contenido de carbono del nanocompósito ZrO<sub>2</sub>-NTC-Mo arrojó un 5.3% en masa y un área superficial específica de 7.4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Los análisis cristalográficos revelan una disminución del 20% de la fase tetragonal del nanocompósito. Las

observaciones realizadas en MEB-FEG muestran un material homogéneo conteniendo nanotubos de carbono (NTC) en toda la superficie de las partículas cerámicas. Las observaciones por MET podrían asumir la presencia de NTC multiparedes.

## INTRODUCCIÓN

La zirconia ( $ZrO_2$ ) es un material muy importante para fines industriales y científicos por sus excelentes propiedades como material refractario, posee una buena estabilidad química y una alta resistencia mecánica. A temperatura ambiente, la zirconia pura existe en una forma monoclinica (m- $ZrO_2$ ). Al aumentar la temperatura a  $1170^\circ C$ , aparece la forma tetragonal (t- $ZrO_2$ ) y a partir de  $2370^\circ C$  se transforma en una zirconia de forma cúbica (c- $ZrO_2$ ) (1). La estructura de la zirconia cúbica es de tipo fluorita ( $CaF_2$ ): estructura cúbica simple de aniones  $O^{2-}$  con cationes  $Zr^{4+}$  a la mitad de los ocho sitios de coordinación disponibles. La fase tetragonal puede ser descrita si se considera una ligera deformación de la forma cúbica siguiendo uno de los tres ejes y una desviación de la posición ideal del ion oxígeno. De esta manera también los cationes  $Zr^{4+}$  son coordinados por ocho iones de oxígeno (1). La forma monoclinica, contiene cationes de  $Zr^{4+}$  con un número de coordinación de 7. Estos cambios reversibles monoclinica-tetragonal, limitan el uso de polvos de zirconia pura para aplicaciones que requieren altas temperaturas o para la producción por sinterizado de materiales densos. Es bien sabido que los cationes (especialmente de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  y otros cationes de tierras raras) forman soluciones sólidas con óxido de zirconio con estructura tetragonal o cúbica.

El interés de estudiar partículas de óxidos de molibdeno dispersos en la superficie de una matriz de zirconia, es principalmente debido a la respuesta como catalizadores (2 - 7). Sin embargo, la incorporación de iones de  $Mo^{2+}$  en  $ZrO_2$  y su posible papel en la estabilización en estructura tetragonal o cúbica rara vez se menciona en la bibliografía. Por otro lado, muy poco se ha publicado sobre la síntesis de nanocompuestos  $ZrO_2$ -NTC-Mo. Tal y como se refirió en los óxidos de molibdeno, los estudios de éstos nanocompuestos se enfocan a la catálisis de nanopartículas de metales de transición que son compatibles con el óxido de zirconio.

Varios autores han reportado que la presencia de Mo en pequeñas cantidades, ayuda a mejorar considerablemente la formación de los NTC en la síntesis de nanocompuestos  $Al_2O_3$ -NTC-Mo, (8-16). La mayor parte de estos estudios (9, 11, 12, 14, 16), utilizan el término de catalizador bimetálico, sin embargo, numerosos autores no proporcionan ninguna indicación precisa sobre la forma en que se encuentra el elemento dentro del sistema, ni el papel que juega el elemento de Mo en la síntesis de NTC.

En este sentido, Harutyunyan et al. (12) proponen que el Mo, disminuye la temperatura de síntesis de nanotubos de carbono, lo que limita la

coalescencia de nanopartículas metálicas, reduciendo el diámetro de los NTC. Mehn et al. (13) reiteran que la presencia del elemento Mo impide la formación de grandes partículas metálicas de Fe. Los trabajos que proporcionan mas información del rol de este elemento en el sistema Fe/Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (16-19) han sido realizados con el estudio de la descomposición catalítica de  $\text{CH}_4$  por la producción de  $\text{H}_2$ . Los autores demuestran que la presencia del Mo, permite acelerar la reducción del óxido de Fe. De esta manera, las nanopartículas se forman a una temperatura más baja, además demuestran la formación de una fase intermediaria  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , transformándose durante la deshidrogenación y proponen que esta fase es activa para la formación de NTC. Hart et al. (17) reportaron que el Mo incrementa el rendimiento de NTC en un sistema Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cordier (18) estudió la influencia del Mo en la preparación de esponjas de nanocompuestos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -NTC-Fe-Mo, para este sistema es necesaria una proporción de Mo mayor al 10% en masa con respecto al Fe, para la descomposición catalítica del metano, produciendo NTC de manera abundante. Lyu et al. (19) prepararon un catalizador Fe-Mo-MgO (con una relación de masa de 1-0, 1-12) por impregnación de sales metálicas y luego calcinaron a  $700^\circ\text{C}$  en aire, en el cual sintetizaron nanotubos de carbono de una sola pared utilizando el metano como fuente de carbono o nanotubos de carbono de doble pared con n-hexano. Sin embargo, no explican el papel del elemento Mo en el sistema.

Kitiyanan et al. (20,21) demostraron que hay una sinergia entre el Mo y el Co. Estos autores varían las proporciones de ambos elementos, mientras que mantienen el porcentaje en masa igual a 6%. Ellos muestran que aumenta la cantidad de nanotubos de carbono de una pared con la proporción del elemento Mo, sin embargo, ningún NTC sintetiza cuando hay 100% de Mo. Los autores, reportaron que la formación de  $\text{CoMoO}_4$  limita la reducción de los óxidos de Co, que es la fase activa para la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple. Esta conclusión está en desacuerdo con el trabajo de Hafner et al. (8) en el que muestran que el elemento acelera la reducción de óxido de Mo, pero su sistema es diferente: Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$  como material del catalizador y  $\text{CH}_4$  como fuente de carbono.

La influencia del elemento de Mo en el sistema de Co-MgO fue estudiado por Tang et al. (22) y concluyen que el elemento molibdeno, podría estar alrededor de nanopartículas de cobalto metálico en forma de  $\text{Mo}_2\text{C}$  o  $\text{MoO}_3$ . Además reportan que el elemento molibdeno incrementa la aromatización del metano (9). Esta afirmación fue sostenida por Flahaut et al. (23) sin embargo, proponen que una cantidad demasiado grande de Mo aumentaría la actividad del catalizador, dando lugar a la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple con un gran número de defectos estructurales.

La síntesis de nanocompuestos se puede llevar a cabo mediante la técnica de mezclado de NTC en un polvo cerámico (24-26), síntesis de un cerámico en presencia de NTC (27-29) y el método de depositación química de carbono gaseoso (CCVD, del inglés chemical catalytic vapor deposition). Sin embargo,

es importante preparar un nanocompósito sin que los NTC puedan ser dañados durante la etapa de mezclado para no afectar sus propiedades y obtener una mezcla matriz cerámica – NTC suficientemente homogénea a fin de obtener una buena sinterización de los nanocompuestos.

La importancia de sintetizar nanocompuestos  $ZrO_2$ -NTC-Mo por el método CCVD radica en que se obtiene una excelente homogeneidad entre los NTC- $Zr_2O_3$ , con respecto al uso de las otras técnicas de síntesis, además de que los NTC no se dañan. Razón por la cual en éste trabajo se estudia el uso de nanocompuestos, utilizando el método de combustión para elaborar polvos cerámicos de zirconia tetragonal, estabilizada con óxidos de molibdeno, y posteriormente los óxidos serán sometidos a un proceso de reducción en una atmósfera de hidrógeno metano a fin de sintetizar NTC *insitu* por el método CCVC, sobre la superficie de los polvos cerámicos, sintetizando nanocompuestos  $ZrO_2$ -NTC-Mo.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Síntesis de los polvos cerámicos

El método de síntesis por combustión fue adaptado del descrito por Patil (30). Para tal efecto se sintetizaron zirconia pura y zirconia dopada con molibdeno. Para el caso de la zirconia pura, se disolvieron las cantidades necesarias de nitrato de zirconil ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ) y urea en agua desionizada a fin de obtener 5 g de solución sólida. Para la síntesis de la zirconia dopada se mezclaron 0.9 moles de nitrato de zirconil y 0.1 moles de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) disolviéndolos en aproximadamente 20 mL de agua des ionizada junto con una proporción determinada de urea para producir 5 g de solución sólida. La proporción de urea se eligió tomando en cuenta trabajos anteriores de síntesis de polvos cerámicos y se calcularon considerando la valencia total oxidante (VO) y total reductora (VR) de las diferentes especies (31 - 35). La valencia total oxidante de los nitratos es  $VO = 10.8$ . La valencia total reductora de la urea es  $VR = 6$ . La cantidad molar de urea (M) se calculó primero para que la llamada relación estequiométrica ( $\Phi_e$ ) =  $MVR/VO$ , fuera igual a la unidad, es decir  $M = 3.375$  para la urea. Sin embargo, como ha sido discutido por Zhang y Stangle (36), este método implica algunas aproximaciones. En primer lugar, el  $O_2$  de la atmósfera del aire no se toma en cuenta, lo cual afecta a la VO. En segundo lugar, los productos que contienen nitrógeno se consideran como sólo  $N_2$  (por lo tanto, el cero se toma como la valencia de éste elemento) a pesar de que los óxidos de nitrógeno y/o  $NH_3$  se pueden formar en proporciones usualmente indeterminadas.

Se introduce la solución acuosa, a  $600^\circ C$ , manteniendo abierta la puerta del horno, en esta etapa se produce la combustión. Se inicia con la evaporación del agua, seguido de una reacción redox, producida entre los nitratos precursores y el combustible agregado. El oxígeno que participa en la

reacción es únicamente el que contiene el aire del ambiente. El resultado de la combustión es un polvo de óxido de zirconia conteniendo o no Mo que posteriormente se caracteriza con el objeto de verificar si la estequiometría obtenida coincide con la preestablecida. Posteriormente, la mufla se cierra y el producto se calcina a 600°C durante 2 h, para eliminar cualquier traza de carbono. La determinación del %C (% en masa.) se hizo por medio de combustión (calentamiento de la muestra a 1800°C durante un segundo después de un precalentamiento a 925°C). La precisión de las mediciones se estima en 2%. En otros trabajos de síntesis de polvos cerámicos obtenidos por este método, se ha encontrado que la cantidad de carbono contenida en polvos es únicamente de trazas inferiores al 0.2% en masa (32).

### Síntesis de los nanocompuestos

El polvo cerámico obtenido, es introducido en un reactor instalado dentro de un horno tubular de inducción horizontal marca Adamel CT5HT, el cual es calentado a 1000°C a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°min<sup>-1</sup>. Durante el calentamiento se introduce al reactor un flujo de 15Lh<sup>-1</sup> con una mezcla de gases de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con una proporción de CH<sub>4</sub> de 20% molar.

El área superficial específica de los polvos cerámicos y de los nanocompuestos fue medida por el método BET (Brunauer, Emmett, Teller). El equipo utilizado fue un Micromeritics Flow Sorb II 2300, la precisión de las medidas fue estimada con un 3% de error. Se obtuvieron patrones de difracción de cada uno de los polvos obtenidos para su caracterización estructural con el equipo GBC marca MMA. Estos patrones fueron elaborados con los datos adquiridos en el intervalo 30 a 90° (2θ), con incrementos de 0.05°. En todos los experimentos se utilizaron radiaciones Cu-Kα (λ=1.5418 Å). Las proporciones de las fases tetragonal y monoclinica de la zirconia fueron evaluadas según el método de Garvie y Nicholson (37). Se empleó un microscopio electrónico de barrido MEB FEG (del inglés Field Emission Gun) marca JEOL 6700 F con un cañón de emisión de campo para caracterizar la morfología de los polvos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis cristalográfico de las soluciones sólidas

El análisis de los patrones de difracción de rayos X, de la ZrO<sub>2</sub> y Zr<sub>0,9</sub>Mo<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> son mostrados en la figura 1, la cual revela claramente para la ZrO<sub>2</sub> señales de las fases monoclinica y tetragonal. Para el caso de la zirconia dopada con molibdeno, no se presenta la fase monoclinica, las señales son relativamente amplias y claras únicamente para la monofase tetragonal.

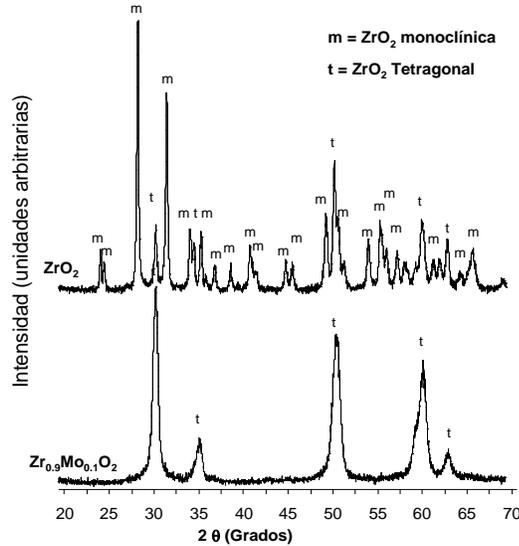


Figura 1. Patrones de difracción de rayos x de las soluciones sólidas de la  $ZrO_2$  y de  $Zr_{0,9}Mo_{0,1}O_2$ . Nótese que con la adición de Mo se obtiene a la zirconia tetragonal como fase única.

Adicionalmente, en este último difractograma, no se detecta ninguna fase de óxido de molibdeno, por lo que se podría considerar que el Mo se encuentra en la red cristalina de la zirconia, estabilizándola completamente en la fase mencionada. Bajo estas parámetros de síntesis, se obtuvo entonces la solución sólida  $Zr_{0,9}Mo_{0,1}O_2$ . Esta solución sólida fue utilizada para la síntesis de los polvos nanocompuestos.

#### Observaciones MEB-FEG de la solución sólida $Zr_{0,9}Mo_{0,1}O_2$

El estudio realizado con el equipo MEB-FEG muestra imágenes típicas a bajo aumento (fig. 2 a y b) mostrando partículas de tamaños de decenas de micrómetros, así como partículas de tamaños micro o submicrométricos. La formación de partículas submicrométricas se atribuye a la liberación de gas durante la reacción de combustión, que con siete proporciones de urea podría evitar la formación de granos de gran tamaño. En la parte superior derecha de la figura 2b) se pueden observar partículas con poros de dimensiones submicrométricas. Cabe mencionar que las partículas de la zirconia sin el elemento Mo (no mostradas) tienen características, muy semejantes a las presentadas.

La medida del área superficial específica de esta solución sólida fue de  $83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , este valor fue mucho más grande al obtenido para la  $ZrO_2$  pura, el cual fue de  $5.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

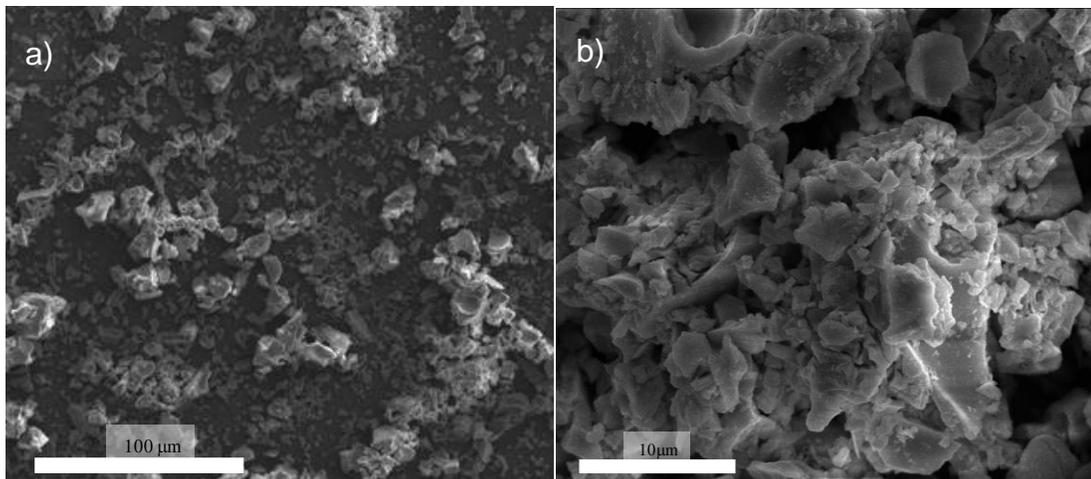


Figura 2. Imágenes MEB-FEG de la solución sólida  $Zr_{0,9}Mo_{0,1}O_2$ . a) Baja magnificación b) Alta magnificación.

#### Análisis cristalográfico de los nanocompuestos

Los patrones de difracción muestran una disminución de 20% de la fase tetragonal originalmente obtenida de la solución sólida, mostrando la aparición de la fase monoclinica de la zirconia, como se muestra en la figura 3. Esto se puede atribuir a la inestabilidad térmica de la solución sólida a las condiciones de reducción efectuadas (1000 °C, mezcla de gases 80%  $H_2$  – 20%  $CH_4$ ). Este hecho podría poner en evidencia la reducción parcial de los iones molibdeno que emigran a la superficie de las partículas de zirconia, desestabilizándola. Sin embargo ningún tipo de patrón de carbono, molibdeno puro u óxidos de molibdeno fueron detectadas.

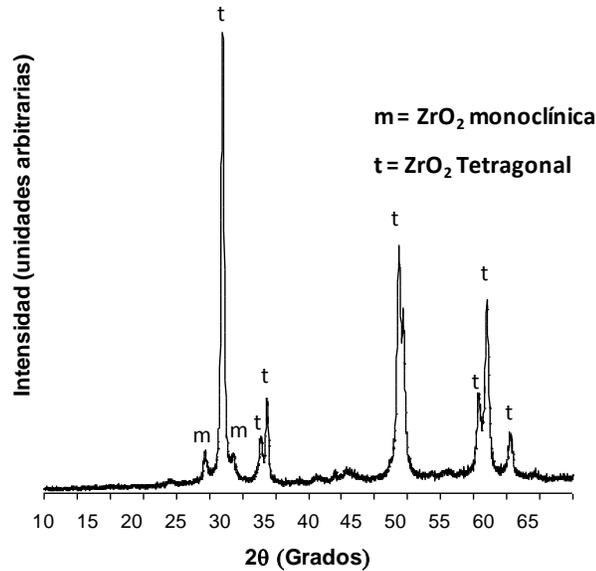


Figura 3 Patrones de difracción de rayos x de la solución sólida  $Zr_{0.9}Mo_{0.1}O_2$ . Se observa una mezcla de fases de t- $ZrO_2$  como fase mayoritaria y m- $ZrO_2$ .

#### Estudio microscópico del nanocompuesto

Las imágenes obtenidas con el equipo MEB-FEG (Figura 4a), muestran un nanocompuesto  $ZrO_2$ -NTC-Mo conteniendo nanotubos de carbono de forma homogénea en toda la superficie de las partículas cerámicas. El diámetro de los NTC oscila entre 5 y 8 nm, sin embargo la longitud de los mismos mide entre 30 y 50 nm. Esta longitud de NTC es muy corta con respecto a los reportados anteriormente cuyas longitudes son desde algunas micras hasta decenas de ellas (38). El contenido de carbono del compuesto arrojó un 5.3% en masa y un área superficial específica de  $7.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Este valor del área superficial específica, puede ser atribuido a la corta longitud de los NTC.

La Figura 4b), muestra la imagen obtenida del nanocompuesto. Se corroboran nanotubos cortos de longitudes que oscilan entre 30 y 50 nm, con diámetros de aproximadamente de 3 nm. Estas mediciones de diámetro no son congruentes con las mediciones observadas en el MEB. Lo anterior sugiere que los NTC observados en MEB de 8 nm son más bien conjuntos de NTC alineados y unidos, por lo que estas observaciones no son del todo correctas, al observar NTC unidos.

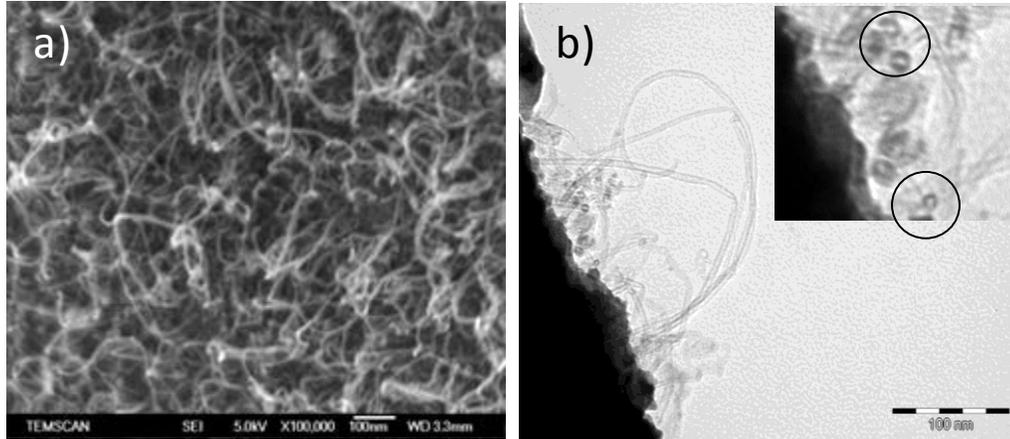


Figura 4. a) Imágenes MEB-FEG, b) MET Microscopía de transmisión, del nanocompósito  $ZrO_2$ -NTC-Mo. En una ampliación de b) Se asume la presencia de NTC multiparedes (círculos).

Adicionalmente, observando la ampliación de la imagen 4b), de la parte superior derecha, se observan cortes de algunos NTC, con las cuales se podría asumir la existencia de NTC multiparedes.

## CONCLUSIONES

Se obtuvo la solución sólida  $Zr_{0,9}Mo_{0,1}O_2$  totalmente estabilizada en la fase tetragonal. La formación de partículas submicrométricas observadas por MEB-FEG, se atribuyó a la liberación de gas durante la reacción de combustión. Después de la síntesis de los nanocompósitos, se presentó inestabilidad térmica de la solución sólida a las condiciones de reducción efectuadas disminuyendo un 20% la fase tetragonal de la solución sólida inicial, apareciendo la fase monoclinica de la zirconia. La reducción parcial de los iones molibdeno, emigran a la superficie de las partículas de zirconia, desestabilizándola. Las observaciones microscópicas pusieron en evidencia la presencia de tubos cortos de longitudes que oscilan entre 30 y 50 nm, con diámetros de aproximadamente de 3 nm. Los NTC observados en MEB de 8 nm son más bien conjuntos de NTC alineados y unidos. Adicionalmente y mediante MET, se observan cortes de algunos NTC, con lo que se podría asumir la existencia de NTC de multiparedes.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Hidalgo por los apoyos recibidos mediante el proyecto FOMIX No. 97367.

## REFERENCIAS

1. M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Structural Changes of  $ZrO_2$ - $CeO_2$  Solid Solutions Around the Monoclinic-Tetragonal Phase Boundary", *Phys. Rev. B*, 51, pp. 8018-8025, (1995).
2. V. R. Komandur Chary, K. Rajender Reddya, G. Kishanb, J. W. Niemantsverdrietb, G. Mestlc, "Structure and Catalytic Properties of Molybdenum Oxide Catalysts Supported on Zirconia", *J. Catal*, 226, pp. 283-291, (2004).
3. C. Kenney, Y. Maham and A. E. Nelson, "Characterization of Monofunctional  $ZrO_2$ - $MoO_3$  Catalysts for Methylcyclopentane Conversion", *Thermoch Acta*, 434, pp. 55-61, (2005).
4. E. A. El-Sharkawya, A.S. Khderb and A.I. Ahmedb, "Structural Characterization and Catalytic Activity of Molybdenum Oxide Supported Zirconia Catalysts", *Microp. Mesop. Mat.*, 102, pp. 128-137, (2007).
5. X. Zhang, De-Hua He, Q. Zhang, Q. Ye, B. Xu And Q. Zhu, "Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde over  $Mo/ZrO_2$ ", *Catalysts*, *App. Cat. A: Gen.*, 102, pp. 107-117, (2007).
6. S. Naito, M. Tsuji And T. Miyao Mechanistic, "Difference of the  $CO_2$  Reforming of  $CH_4$  over Unsupported and Zirconia Supported Molybdenum Carbide Catalysts", *Cat. Tod.*, 77, pp. 161-165, (2002).
7. S. Samantaraya and B.G. Mishra, "Combustion Synthesis, Characterization and Catalytic Application of  $MoO_3$ - $ZrO_2$  Nanocomposite Oxide Towards one Pot Synthesis of Octahydroquinazolinones", *J. Mol. Cat A: Chem.Art* in Press, (2011).
8. J. H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, "Catalytic Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes from Metal Particles" *Chem. Phys. Lett.*, 196, pp. 195-202, (1988).
9. A. M. Cassell, V. R. Raymakers, J. Kong, H. Dai., "Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes" *Phys. Chem. B*, 103, pp. 6484-6492, (1999).
10. M. Su., B. Zheng,, J. Liu, "A Scalable Cvd Method for the Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with High Catalyst Productivity", *Chem. Phys. Lett.*, 322, pp. 321-326, (2000).
11. Y. Li, J. Liu. Y. Wang, Z. L. Wang., "Preparation of Monodispersed Fe-Mo Nanoparticles As the Catalyst for Cvd Synthesis of Carbon Nanotubes", *Chem. Mater.*, 13, pp. 1008-1014, (2001).
12. A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. J. Kim, G. Chen, P. C. Klund., "Cvd Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under "Soft" Conditions", *Nano Lett.* 2, pp. 525-530, (2002).
13. D. Mehn, A. Fonseca, G. Bister, J. B. Nagy, "A Comparison of Different Preparation Methods of  $Fe/Mo/Al_2O_3$  Sol-Gel Catalyst for Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes", *Chem. Phys. Lett.* 393, pp. 378-384, (2004).
14. S. C. Lyu, B. C. Liu, T. J. Lee, Z. Y. Liu, C. W. Yang, C. Y. Park, C. J. Lee., "Synthesis of High-Quality Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of  $C_2H_2$ ", *Chem. Com.*, 6, pp. 734-735, (2003).

15. N. Shah, S. Pattanaik, F. E. Huggins, D. Panjala and G. P. Huffman, "Xafs and Mössbauer Spectroscopy Characterization of Supported Binary Catalysts for Nonoxidative Dehydrogenation of Methane", *Fuel Process Tech.*, 83, pp. 163-173, (2003).
16. A. Punoose, N. Shah, G. P. Huffman, M. S. Seehra, "X-Ray Diffraction and Electron Magnetic Resonance Studies of M/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Ni, Mo and Pd) Catalysts for CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> Conversion", *Fuel Process Tech.*, 83, pp. 263-273, (2003).
17. A. J. Hart, A.H. Slocum, L. Royer, "Growth of Conformal Single-Walled Carbon Nanotube Films from Mo/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deposited by Electron Beam Evaporation", *Carbon*, 44, pp. 348 – 359, (2000).
18. A. Cordier, Tesis de Doctorado, Université Paul Sabatier Toulouse France, pp. 55-56, (2005).
19. S. C. Lyu, B. C. Liu, S. H. Lee, C. Y. Park H. K. Kang, C. W. Yang, And C. J. Lee, "Large-Scale Synthesis of High-Quality Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Ethylene", *Phys. Chem. B*, , 108, pp. 1613–1616, (2004).
20. B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco, "Controlled Production of Single-wall Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of CO on Bimetallic CoMo Catalysts", *Chem. Phys. Lett.*, 317, pp. 497-503, (2003).
21. W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D. E. Resasco, "Relationship Between the Structure/Composition of Co-Mo Catalysts and their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation", *Carbon*, 39, pp. 547-558, (2001).
22. S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen, "Controlled Growth of Single-walled Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of CH<sub>4</sub> over Mo/Co/MgO Catalysts", *Chem. Phys. Lett.*, 350, pp. 19-26, (2001).
23. E. Flahaut, A. Peigney, W. Bacsa, R.R. Bacsa, Ch. Laurent, "CCVD Synthesis of Carbon Nanotubes from (Mg,Co,Mo)O Catalysts: Influence of the Proportions of Cobalt and Molybdenum", *J. Mater. Chem.*, 14, pp. 646-653, (2004).
24. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, A. K. Mukherjee, "Single-Wall Carbon Nanotubes as Attractive Toughening Agents in Alumina-Based Nanocomposites", *Nature Mater*, 2, pp. 38-42, (2003).
25. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. E. Garay, A. K. Mukherjee, "Electrical Properties of Nanoceramics Reinforced with Ropes of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, 83, pp. 1228-1230, (2003).
26. X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka, "Contact-Damage-Resistant Ceramic/Single-Wall Carbon Nanotubes and Ceramic/Graphite Composites", *Nature Mater*, 3, pp. 539-544, (2004).
27. S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, S. H. Hong, "Strengthening and Toughening of Carbon Nanotube Reinforced Alumina Nanocomposite Fabricated by Molecular Level Mixing Process", *Scripta Mater.*, 53, pp. 793-797, (2005).
28. G. L. Hwang, K. C. Hwang, "Carbon Nanotube Reinforced Ceramics", *J. Mater. Res.*, 11, pp. 1722-1725, (2001).

29. L. Berguiga, J. Bellessa, F. Vocanson, E. Bernstein, J. C. Plenet. , *“Carbon Nanotube Silica Glass Composites in Thin Films by the Sol–Gel Technique”*, Opt. Matter, 28, pp. 167-171, (2006).
30. K. C. Patil, *“Combustion Synthesis and Properties”*, In: Bulletin of Materials Science, 16, pp. 533-541, (1993).
31. F. Legorreta-Garcia, A. Peigney, Ch. Laurent, *“Tetragonal-(Zr,Co)O<sub>2</sub> Solid Solution: Combustion Synthesis, Thermal Stability in Air and Reduction in H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Atmospheres”*, Materials Research Bulletin, 43, pp. 3088–3099, (2008).
32. F. Legorreta-Garcia, V. Gonzaga De Resende, E. De Grave, A. Peigney, A. Bernabe, Ch. Laurent, *“Iron-Stabilized Nanocrystalline ZrO Solid Solutions: Synthesis by Combustion and Thermal Stability”*, Materials Research Bulletin, 44, pp. 1301–1311, (2009).
33. A. Cordier, A. Peigney, E. De Grave, E. Flahaut, *“Synthesis of the Metastable A-Al<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solution from Precursors Prepared by Combustion”*, Journal of the European Ceramic Society, 26, pp. 3099–3111, (2006).
34. V. G. Resende, F. Legorreta Garcia, A. Peigney, E. De Grave, Ch. Laurent, *“Synthesis of Fe-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Powders by Reduction in H<sub>2</sub> of A Nanocrystalline (Zr, Fe)O<sub>2</sub> Solid Solution”* Journal Of Alloys And Compounds, 471, pp. 204–210, (2009).
35. S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, *“A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures”*, Comb. and Flame, 40, pp. 71, (1981).
36. Y. Zhang, G.C. Stangle, *“Preparation of Fine Multicomponent Oxide Ceramic Powder by a Combustion Synthesis Process”*, J. Mater. Res., 9, pp. 1999, (1994).
37. R.C. Garvie, P.S. Nicholson, *“Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in The Cao-Zro<sub>2</sub> System”*, J. Am. Ceram. Soc., 55, p. 303, (1972).
38. Ch. Laurent, A. Peigney, E. Flahaut and A. Rousset, *“Synthesis of Carbon Nanotubes–Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders, Influence of the Characteristics of the Starting Al<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> Oxide Solid Solution”*, Mat. Res. Bull., 35, pp. 661-673, (2000).