

PACS numbers: 61.48.De, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 78.30.Na, 81.05.Tr, 81.15.Gh, 81.16.Nc

Синтез многостенных углеродных нанотрубок путем пиролиза этилена на наночастицах металлов (Ni, Co, Fe)

В. А. Хаврус, Н. В. Лемеш, С. В. Гордейчук, А. И. Трипольский,
Т. С. Иващенко, П. Е. Стрижак

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
просп. Науки, 31,
03028 Киев, Украина*

Этилен был успешно применен в качестве источника углерода для синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) путем химического каталитического осаждения из газовой фазы (ХКОГФ) на поверхности нанесенных наночастиц металла (Ni, Co, Fe). Выход очищенных МУНТ достигает 1,8 г на 1 г катализатора за 1 час синтеза. Активную фазу для роста МУНТ формировали непосредственно перед синтезом путем мягкого восстановления соответствующего нитрата разбавленным водородом при 450–500°C с последующим разложением этиленсодержащей газовой смеси при температуре 750°C.

Етилен було успішно застосовано як джерело вуглецю для синтези багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) шляхом хемічного каталітичного осадження з газової фази (ХКОГФ) на поверхню нанесених наночастинок металу (Ni, Co, Fe). Вихід очищених БВНТ сягає 1,8 г на 1 г каталізатора за 1 годину синтези. Активну фазу для росту БВНТ формували безпосередньо перед синтезом шляхом м'якого відновлення відповідного нітрату розбавленим воднем при 450–500°C з подальшим розкладом етиленовмісної газової суміші за температури 750°C.

Ethylene is successfully used as a carbon source for synthesis of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) by chemical catalytic vapour deposition (CCVD) over Ni, Co, or Fe nanoparticles. The yield of purified carbon nanotubes reaches 1.8 g per gram of catalyst per hour. The active phase for MWCNTs growing is formed by the soft reduction of corresponding nitrate by diluted hydrogen at 450–500°C followed by further decomposition of ethylene-containing gaseous mixture at temperature of 750°C.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, химическое каталитическое осаждение из газовой фазы, наночастицы Ni, Co, Fe, спектроскопия комбинационного рассеяния, электронная микроскопия.

(Получено 21 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие трубчатых углеродных наноструктур (нанотрубок и нановолокон) продемонстрировало их уникальные физические и химические свойства, что стало основой для появления новых областей научных исследований и промышленного применения [1, 2]. Химическая инертность и развитая поверхность этих наноструктурированных углеродных материалов по сравнению с традиционными активированными углями позволяют использовать их как новый класс носителей катализаторов [3–5], нанореакторы [4] или адсорбенты для хранения малых молекул или частиц [6–8].

Углеродные нанотрубки (УНТ) обычно получают лазерным распылением углерода или в электрической дуге. Однако только каталитические методы имеют преимущества по сравнению с существующими методами синтеза УНТ [1, 2] благодаря возможности масштабирования до промышленного масштаба, следствием чего является снижение стоимости произведенного материала. Контроль морфологии УНТ может быть надежно осуществлен путем подбора структуры катализатора либо путем варьирования состава исходных реагентов [9]. При уменьшении размера наночастицы катализатора соответственно могут образовываться аморфный углерод, углеродные волокна, либо углеродные нанотрубки [9–11]. Несмотря на то, что значительные усилия исследователей были приложены для изучения этого направления, все еще проводится поиск дешевых способов синтеза наноструктурированных материалов для применения в перспективных приложениях [12–15].

Железо, кобальт и никель являются металлами, которые чаще всего используют для синтеза углеродных нанотрубок путем химического каталитического осаждения из газовой фазы (ХКОГФ — английский эквивалент ‘chemical catalytic vapour deposition’) углеродсодержащих соединений. Катализаторы синтеза могут быть приготовлены пропиткой, соосаждением или в золь–гель-процессе [15]. В последнем цитированном сообщении показано, что произведенные одностадийным золь–гель-методом Fe, Co и Fe–Co/Al₂O₃ катализаторы позволяют синтезировать нанотрубки с помощью ХКОГФ этилена. В частности, было продемонстрировано снижение каталитической активности разных катализаторов по отношению к осаждению углерода в порядке Co > Fe > Fe–Co [15]. Как показывает анализ литературы, на данный момент нет сравнительной информации о дешевом методе ХКОГФ для синтеза УНТ из этиленсодержащих газовых смесей на ненанесенном никеле. Некоторые результаты были получены по использованию этилена как источника углерода для

синтеза УНТ на нанесенных на носители никелевых катализаторах [16–22]. Такая информация может быть важной для промышленной технологии получения водорода без примесей СО в соответствии с работой Savva и сотр., в которой они предложили возобновляемый катализатор Ni/УНТ для разложения этилена с наивысшим известным на сегодня выходом водорода (296 моль H_2 /моль Ni) [16]. Более того, авторы цитируемой работы продемонстрировали возможность образования вторичных углеродных волокон.

Целью данной работы является разработка практического метода синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на основе ХКОГФ над металлическими наночастицами, синтезированными в ходе восстановления нитрата металла в мягких условиях при температурах 450–500°C. Последующий рост МУНТ проводили при 750°C, используя газовую смесь, состоящую из этилена, водорода и аргона в определенных соотношениях в присутствии паров воды. Мы варьировали концентрацию этилена как источника углерода для нахождения оптимальных условий синтеза УНТ с наивысшей чистотой и выходом. Микроструктуру и свойства углеродных нанотрубок исследовали с использованием сканирующей/трансмиссионной электронной микроскопии (СЭМ, ТЭМ), а также спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамана).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приготовление катализатора

Никелевый катализатор был приготовлен путем нанесения нитрата никеля (5 мл 1М водного раствора) в кварцевую лодочку с площадью дна 5 см². После высушивания в течение 1 ч при 180°C лодочка была помещена в кварцевую трубку (диаметр 1 дюйм) внутри горизонтальной трубчатой печи, где последовательно проводили восстановление катализатора и синтез МУНТ. Восстановление катализатора проводили в мягких условиях при 450–500°C путем пропускания в течение 1 ч через кварцевую трубку со скоростью 1000 мл/мин (н.у.) разбавленного в аргоне водорода (10 об.%). Мягкие условия и медленное восстановление NiO позволило нам получить высокодисперсные металлические наночастицы на поверхности стенок кварцевой лодочки. Также были изучены свойства железного и кобальтового катализаторов, приготовленных с помощью той же процедуры на основе 1М растворов $Fe(NO_3)_3$ и $Co(NO_3)_2$.

2.2. Рост МУНТ и их очистка

Сразу после восстановления катализатора температуру в печи быстро увеличивали до 750°C. Газовый поток был замещен на смесь

водорода (400 мл/мин), аргона (600 мл/мин) и насыщенного парами воды этилена при определенной скорости потока. Пары воды использовали как слабый окислитель, который селективно удаляет аморфный углерод, но не разрушает МУНТ при температуре роста [23, 24]. Малое и контролируемое количество паров воды подавали путем пропускания этилена через слой воды, термостатируемой при 25°C. ХКОГФ проводили в течение 30 мин.

После охлаждения установки лодочку, заполненную катализатором и углеродным материалом, вынимали из кварцевой трубки и взвешивали для определения выхода m_G . m_G рассчитывали как разницу между массой заполненной лодочки, пустой лодочки и массы металлических частиц, рассчитанных на основе массы нитрата,

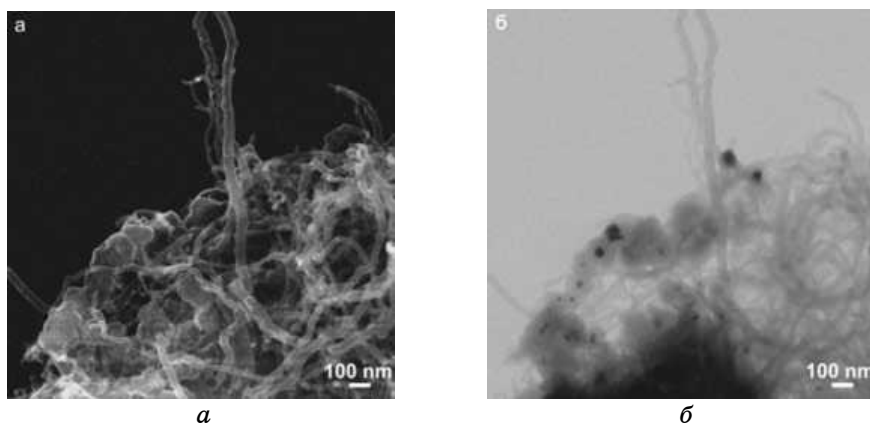


Рис. 1. СЭМ (а) и соответствующее изображение, полученное с помощью STEM-детектора (б) наночастиц катализатора на основе никеля, МУНТ и аморфного углерода в полученном после синтеза материале без последующей обработки. Условия синтеза: скорость подачи этилена — 110 мл/мин (н.у.), остальные скорости приведены в тексте; температура синтеза — 750°C.

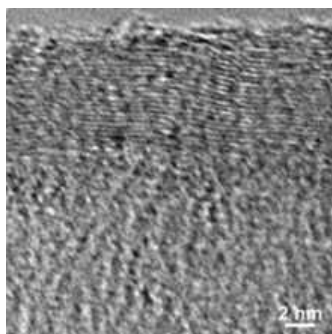


Рис. 2. ТЭМ высокого разрешения стенки МУНТ. Условия те же, что и на рис. 1.

внесенного перед экспериментом в лодочку. Накопленный материал удаляли из лодочки и диспергировали ультразвуком в воде. После фильтрации материал кипятили в течение 1 ч в концентрированной HNO_3 для удаления катализатора и частичного окисления аморфного углерода. Полученный углеродный материал взвешивали для определения выхода после очистки (m_p).

Выход МУНТ после синтеза и очистки (M_G и M_P соответственно) рассчитывали в соответствии со следующей зависимостью:

$$\text{Выход МУНТ [г/(г·час)]} = m / (M_{\text{кат}} \cdot T_{\text{ХКОГФ}}),$$

где m — усредненная масса углеродных образцов, полученных при неизменных экспериментальных условиях; $M_{\text{кат}}$ (~ 0,29 г для Ni и Co, 0,28 г для Fe) — масса частиц металла, нанесенных на дно лодочки; $T_{\text{ХКОГФ}}$ — время проведения ХКОГФ (0,5 часа).

В данной работе использовали сканирующий электронный микроскоп марки Field Emission Gun Hitachi S-4700, оснащенный STEM-детектором. ТЭМ высокого разрешения стенок нанотрубок получали с использованием JEOL2010. Для анализа малое количество анализируемого образца наносили на медную решеточку, которую растирали между двумя листками алюминиевой фольги для лучшего прилипания.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали при комнатной температуре с использованием спектрометра КР (тип ДФС-24) с разрешением 2 см^{-1} с использованием аргонового лазера (тип ЛГН-503), возбуждение $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ (2,41 эВ), мощность в диапазоне 30–50 мВт.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Состояние катализатора в исходном материале

Морфологию синтезированных углеродных наноструктур изучали с помощью СЭМ. СЭМ-изображение (рис. 1, а) указывает на присутствие свитых в клубок углеродных нанотрубок, которые загрязнены аморфным углеродом. Рисунок 1, б дает изображение той же области, что и на рис. 1, а, но с использованием STEM-детектора, позволяющего определить присутствие частиц металла внутри нанотрубок. Черные пятна соответствуют наночастицам никеля. Анализ данных, приведенных на рис. 1, б, показывает, что наночастицы катализатора имеют размер в диапазоне 20–50 нм и иногда окружены луковичными структурами в присутствии углеродных нанотрубок. Оба изображения указывают на то, что углеродные нанотрубки неоднородны по диаметру, находящемуся в диапазоне 20–60 нм, с длиной до нескольких микрометров. Некоторые дефекты проявляются в ходе роста

МУНТ, приводя к изменению в направлении роста. Частицы металлического катализатора наблюдаются на концах нанотрубок, указывая на то, что главным способом их роста является рост с конца [9].

Приведенное на рис. 2 изображение ТЭМ высокого разрешения подтверждает, что синтезированный материал состоит из МУНТ с широкой внутренней полостью и несколькими десятками слоев углерода в их стенках. Среднее расстояние между слоями углерода в стенках МУНТ составляет 0,34 нм, что соответствует известному значению [25].

Приведенные результаты указывают, что каталитическое восстановление $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при определенных мягких условиях дают наночастицы Ni, пригодные для синтеза МУНТ. Полагается, что нанотрубки растут на наночастицах катализатора, которые формируются в ходе предварительной обработки [11]. Tran и сотр. наблюдали корреляцию между размером активной металлической частицы катализатора и диаметром МУНТ в ходе ХКОГФ для синтеза углеродных нанотрубок над железным, кобальтовым, и смешанным железокобальтовым катализатором, нанесенном на оксид алюминия [15].

3.2. Применение спектроскопии КР для получения информации об изменении свойств МУНТ как функции концентрации этилена

Спектры КР записывали для очищенных образцов. На рисунке 3 приведен спектр образца, синтезированного при скорости подачи этилена 60 мл/мин (н.у.). Следует отметить, что вид спектров КР не зависит от скорости подачи этилена, однако она имеет влияние на

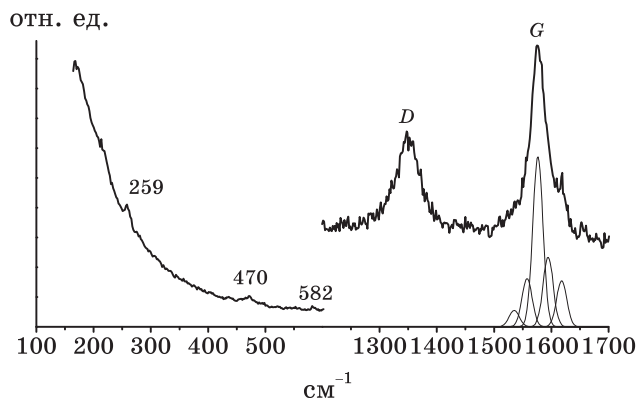


Рис. 3. Типичный спектр КР (Рамана) очищенных МУНТ (скорость подачи этилена составляет 60 мл/мин (н.у.), другие условия те же, что и на рис. 1). Числа, обозначенные курсивом, соответствуют положению слабых пиков радиального вида. Спектры не имеют пиков в области 600–1200 см⁻¹. Гауссианы указывают на расположение расщеплений G-линии.

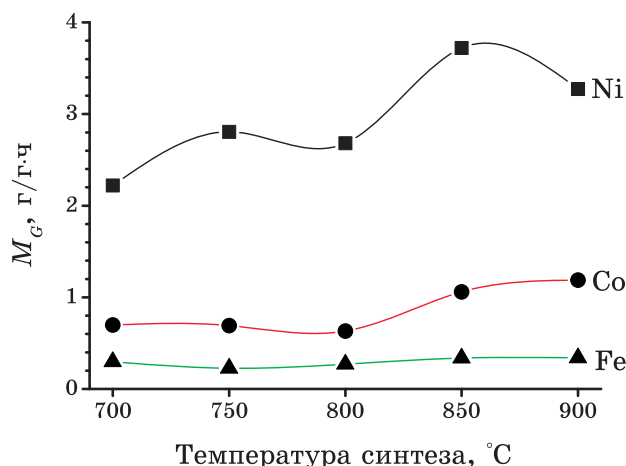


Рис. 4. Изменение выхода неочищенных МУНТ, синтезированных на различных металлах, в зависимости от температуры: ■ — никель, ● — кобальт, ▲ — железо (скорость подачи этилена составляет 75 мл/мин (н.у.); остальные условия приведены в тексте).

интенсивности характеристических линий. Эти спектры не проявляют характеристических линий в диапазоне $180\text{--}220\text{ см}^{-1}$, характерных для одностенных УНТ. Поскольку низкочастотная область ($100\text{--}600\text{ см}^{-1}$) в спектре КР является неактивной для графита и других углеродных материалов, наблюдаемые пики при 582 , 470 и 259 см^{-1} должны происходить от МУНТ [25]. Таким образом, указанные пики могут быть отнесены к радиальным виду, происходящему от трубок с диаметром менее 2 нм внутри МУНТ.

При более высоких сдвигах в спектре КР (см. рис. 3), существует широкий пик с максимумом при 1352 см^{-1} , который соответствует неупорядоченности структуры МУНТ (D -пик, D — disorder) [26]. Его положение четко указывает на присутствие МУНТ в синтезированных образцах, поскольку в соответствии с [27] при использовании лазера для возбуждения с длиной волны $514,5\text{ нм}$ в спектрометре КР максимум в D -пике расположен при $1332,1\text{ нм}$ для двустенных нанотрубок, $1335,8\text{ нм}$ для одностенных УНТ и $1351,5\text{ нм}$ для МУНТ.

Активные в спектре КР тангенциальные колебания (G -пик, G — graphite) наблюдается вблизи 1600 см^{-1} . Вид G -пигов МУНТ, полученных при разных скоростях подачи этилена, указывает на то, что они состоят, по крайней мере, из 4 полос, описывающих электронную структуру УНТ. Однако, этой информации недостаточно для однозначных выводов об электронной структуре синтезированных МУНТ.

Соотношение интенсивностей пиков I_D/I_G соответствует отношению дефектных (углерод в конфигурации sp^3) к структурам, аналогичным графиту (углерод в конфигурации sp^2), присутствующих в

ТАБЛИЦА 1. Выход и соотношение между интенсивностями активных D - и G -пиков (I_D/I_G) для нанотрубок, синтезированных при различных скоростях подачи этилена (недостающие условия приведены в тексте).

Скорость подачи C_2H_4 , мл/мин (н.у.)	M_G , г/(г·час)	M_P , г/(г·час)	I_D/I_G для очищенных образцов
60	2,58	1,40	0,70
75	2,80	1,80	0,78
90	2,06	1,06	0,62
100	1,44	0,90	0,58
110	1,52	0,94	0,78

МУНТ. Выход и соотношение I_D/I_G в спектрах КР для МУНТ, синтезированных при различных скоростях подачи этилена, приведены в табл. 1. Выход МУНТ имеет тенденцию к увеличению при снижении скорости подачи этилена. Это можно объяснить быстрым закоксовыванием в начале синтеза активных каталитических центров на поверхности катализатора для более высоких скоростей подачи этилена. Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что соотношение I_D/I_G синтезированных МУНТ является достаточно низким и слабо зависит от скорости подачи этилена.

3.3. Варьирование температуры, металла катализатора, концентрации паров воды как мягкого окислителя для выяснения возможного механизма роста МУНТ

Нами проведено сравнительное изучение влияния наночастиц никеля, кобальта и железа на выход неочищенных МУНТ при различных температурах при скорости подачи этилена 75 мл/мин (н.у.), которая соответствует максимальному выходу неочищенного материала (см. табл. 1). Полученные результаты приведены на рис. 4.

Анализ приведенных данных показывает, что никель является наилучшим нанесенным катализатором синтеза МУНТ с использованием предложенного в данной работе метода. Выход неочищенного углеродного материала варьируется нерегулярным образом в диапазоне 2,2–3,5 г_с/(г_{кат}·ч) и имеет тенденцию к увеличению при более высоких температурах. Подобное же явление наблюдается в случае синтеза МУНТ на кобальтовых и железных наночастицах, однако выход неочищенного материала изменяется соответственно в диапазоне 0,6–1,2 и 0,2–0,4 г_с/(г_{кат}·ч). Нами были собраны приведенные в литературе данные о выходе МУНТ, синтезированных в различных условиях для сравнения с полученными в данной работе. Все данные собраны в табл. 2. Из приведенных данных можно сделать вывод, что наилучшие полученные в данной работе значения выхода являются значительно меньшими известных в литера-

ТАБЛИЦА 2. Выход углеродного материала ($\Gamma_C/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$) для различных источников углерода и катализаторов.

Источник углерода, состав газовой смеси	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Выход, $\Gamma_{\text{МУНТ}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$	Ссылка
$\text{CH}_4:\text{H}_2$ (9:1 vol/vol)	Ni/Mo/MgO	1000	48	[28]
$\text{CH}_4:\text{H}_2$ (9:1 vol/vol)	Fe/Mo/MgO	1000	40	[28]
$\text{CH}_4:\text{H}_2$ (9:1 vol/vol)	Mo/MgO	1000	17	[28]
$\text{CH}_4:\text{H}_2$ (9:1 vol/vol)	Ni/MgO	1000	2	[28]
$\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$ (1:10 vol/vol)	20Fe:20Ni:60Al ₂ O ₃	700	0,8	[29]
$\text{C}_2\text{H}_2:\text{Ar}$ (42:368 vol/vol)	Fe ₂ O ₃ /MgO (5 вес.% нанесенного Fe)	700	0,3	[13]
$\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2$ (1:1 vol/vol)	Fe/Al ₂ O ₃ (20 вес.% нанесенного Fe)	660	20	[12]
$\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2$ (3:10 vol/vol)	Ni/УНТ	550–650	50* ($\Gamma_C/(\Gamma_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$)	[12]
$\text{C}_2\text{H}_4:\text{He}$ (0,223:0,521 vol/vol)	Fe/Al ₂ O ₃	700	1	[15]
$\text{C}_2\text{H}_4:\text{He}$ (0,223:0,521 vol/vol)	Co/Al ₂ O ₃	700	2,2	[15]
$\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2:\text{Ar}$ (75:400:600 vol/vol), 2,8·10 ⁻³ мольных долей водяных паров	Ni	750	2,8 (1,8)**	Данная статья
То же	Co	750	0,7	Данная статья
То же	Fe	750	0,2	Данная статья

* Пересчитано на содержание Ni.

** Значение в скобках равно выходу МУНТ после очистки.

туре. Они изменяются в диапазоне 20–50 $\Gamma_{\text{МУНТ}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ [12, 28] и могут быть получены только на нанесенных катализаторах. Таким образом, главное преимущество предложенного в данной работе метода синтеза УНТ состоит в исключении стадии приготовления нанесенного катализатора.

Для объяснения механизма образования МУНТ могут быть использованы следующие стадии, предложенные Baker и сотр. [9, 19]: (I) разложение этилена на поверхности металлической наночастицы; (II) образование на поверхности карбида; (III) диффузия углерода внутрь объема кристалла; (IV) осаждение углерода на поверхности наночастицы. Мы полагаем, что пары воды, используемые в

наших экспериментах, служат для усиления и сохранения каталитической активности на последней стадии механизма [23, 24]. На самом деле, мы определили, что практически оцениваемые выходы МУНТ ($> 0,1 \text{ г}_{\text{МУНТ}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$) наблюдались, если реакционная смесь содержала пары воды в достаточно узкой области концентраций: $(1,7-5,0) \cdot 10^{-3}$ мольных долей. Отсутствие МУНТ при низких концентрациях паров воды может быть объяснено быстрым необратимым зауглероживанием активных каталитических частиц. Однако при достаточно высоких концентрациях вода служит окислителем не только аморфного углерода, но также и МУНТ.

4. ВЫВОДЫ

Предложен ХКОГФ-метод для производства МУНТ из этилена на поверхности нанесенных катализаторов, приготовленных в мягких условиях. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Неочищенный материал содержит около 50 масс.% углеродных нанотрубок. Его обработка кислотой дает чистые МУНТ с выходом около 1,8 г на 1 катализатора за 1 час синтеза.

2. Положение D-пика в спектре КР явно указывает на присутствие МУНТ в синтезированных образцах.

3. Практически оцениваемые выходы МУНТ ($> 0,1 \text{ г}_C/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$) наблюдаются только в том случае, если реакционная смесь содержит пары воды в достаточно узком диапазоне концентраций: $(1,7-5,0) \cdot 10^{-3}$ мольных долей.

4. Изучение роста МУНТ на кобальтовых и железных наночастицах при различных температурах свидетельствует о значительно более низких выходах неочищенного материала. Каталитическая активность наночастиц металла по отношению к осаждению углерода уменьшается в следующем порядке: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эта работа была частично поддержана в рамках научных программ НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы и нанотехнологии» и «Фундаментальные проблемы водородной энергетики».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science*, **297**: 787 (2002).
2. J. Robertson, *Materials Today*, **7**, No. 10: 46 (2004).
3. P. Serp, M. Corrias, and P. Kalck, *Applied Catalysis A: General*, **253**: 337 (2003).
4. J.-M. Nhut, L. Pesant, J.-P. Tessonnier, G. Wine, J. Guille, C. Pham-Huu, and

- M. J. Ledoux, *Applied Catalysis A: General*, **254**: 345 (2003).
5. M. C. Bahome, L. L. Jewell, D. Hildebrandt, D. Glasser, and N. J. Coville, *Applied Catalysis A: General*, **287**: 60 (2005).
6. Y. Zhou, K. Feng, Y. Sun, and L. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **380**: 526 (2003).
7. M. Hirscher, M. Becher, M. Haluske, A. Quintel, V. Skakalova, Y.-M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, and J. Fink, *J. of Alloys and Compounds*, **330–332**: 654 (2002).
8. A. Leonhardt, M. Ritschel, R. Kozhuharova, A. Graff, T. Muhl, R. Huhle, I. Monch, D. Elefant, and C. M. Schneider, *Diamond Related Mater.*, **12**: 790 (2003).
9. A.-C. Dupuis, *Progress in Materials Science*, **50**: 929 (2005).
10. C. P. Deck and K. Vecchio, *Carbon*, **44**: 267 (2006).
11. Y. H. Mo, A. K. M. F. Kibria, and K. S. Nahm, *Synthetic Metals*, **122**: 443 (2001).
12. G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, P. Nguyen, M. J. Ledoux, S. Galvagno, G. Centi, and C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General*, **279**: 89 (2005).
13. Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, and A. Züttel, *Diamond Related Mater.*, **12**: 780 (2003).
14. M. Corriasa, B. Caussat, A. Ayralc, J. Durandc, Y. Kihnd, Ph. Kalcka, and Ph. Serp, *Chem. Eng. Sci.*, **58**: 4475 (2003).
15. K. Y. Tran, B. Heinrichs, J.-F. Colomer, J.-P. Pirard, and S. Lambert, *Applied Catalysis A: General*, **318**: 69 (2007).
16. P. G. Savva, G. G. Olympiou, C. N. Costa, V. A. Ryzhkov, and A. M. Efstathiou, *Catal. Today*, **102–103**: 78 (2005).
17. J. Zhu, D. J. Mao, An. Y. Cao, J. Liang, B. Q. Wei, C. L. Xu, D. H. Wu, Z. An. Peng, B. H. Zhu, and Q. L. Chen, *Materials Letters*, **37**: 116 (1998).
18. M. D. Diener, N. Nicholson, and J. M. Alford, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 9615 (2000).
19. S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati, A. C. Ferrari, and J. Robertson, *Diamond Related Mater.*, **13**: 1171 (2004).
20. H. Hesamzadeh, B. Ganjipour, S. Mohajerzadeh, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, and S. Kiani, *Carbon*, **42**: 1043 (2004).
21. W. Qian, T. Liu, Z. Wang, H. Yu, Z. Li, F. Wei, and G. Luo, *Carbon*, **412**: 487 (2003).
22. S. Lim, S.-H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, *Carbon*, **42**: 1765 (2004).
23. S. Helveg, C. Lypez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, and J. K. Nirskov, *Nature*, **427**: 426 (2004).
24. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, *Science*, **306**: 1362 (2004).
25. X. Zhao, Y. Ando, L.-C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, and R. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, **361**: 169 (2002).
26. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**: 14095 (2000).
27. J. Wei, B. Jiang, X. Zhang, H. Zhu, and D. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, **376**: 753 (2003).
28. Y. Li, X. B. Zhang, X. Y. Tao, J. M. Xu, W. Z. Huang, J. H. Luo, Z. Q. Luo, T. Li, F. Liu, Y. Bao, and H. J. Geise, *Carbon*, **43**: 295 (2005).
29. A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, and M. J. Kim, *Carbon*, **40**: 1241 (2002).