

SISTEMA RTP: UMA TÉCNICA PODEROSA PARA O MONITORAMENTO DA FORMAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DURANTE O PROCESSO POR DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO

Juliana Cristina Tristão, Flávia Cristina Camilo Moura e Rochel Montero Lago*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil
Karim Sapag

Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Universidad Nacional de San Luis, 5700, San Luis, Argentina

Recebido em 1/4/09; aceito em 18/2/10; publicado na web em 3/5/10

TPR SYSTEM: A POWERFUL TECHNIQUE TO MONITOR CARBON NANOTUBE FORMATION DURING CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION. In this work, a TPR (Temperature Programmed Reduction) system is used as a powerful tool to monitor carbon nanotubes production during CVD (Chemical Vapour Deposition). The experiments were carried out using catalyst precursors based on Fe-Mo supported on Al_2O_3 and methane as carbon source. As methane reacts on the Fe metal surface, carbon is deposited and H_2 is produced. TPR is very sensitive to the presence of H_2 and affords information on the temperature where catalyst is active to form different forms of carbon, the reaction kinetics, the catalyst deactivation and carbon yields.

Keywords: carbon nanotubes; CVD; TPR.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os nanotubos de carbono (NTC) vêm despertando grande interesse de pesquisadores no mundo por apresentarem extraordinárias propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Estes materiais podem ser produzidos por diferentes métodos, sendo o mais investigado o processo por Deposição de Vapor Químico (CVD) baseado na decomposição térmica de fontes de carbono gasosas, como CH_4 , C_2H_4 ou outras moléculas orgânicas, na superfície de catalisadores metálicos nanoparticulados.^{1,2} Apesar de um grande número de catalisadores e fontes de carbono ter sido investigado para a síntese de NTC por CVD, informação sobre a cinética de reação é ainda escassa. Visto que o CVD é considerado o processo mais promissor para a produção industrial de NTC, informações cinéticas são especialmente relevantes para a definição do processo e dos projetos dos reatores industriais.

Alguns poucos trabalhos têm explorado diferentes técnicas para o estudo da cinética de formação de NTC. Citamos, por exemplo, o uso de termogravimetria no qual uma microbalança foi conectada na zona de reação do sistema CVD e a massa de carbono foi monitorada ao longo do tempo.³⁻⁵ Nestes trabalhos foi possível obter informações tais como a razão de deposição de carbono, o rendimento e a expressão cinética da reação. Outras estratégias para estudo da formação de NTC são a medida de corrente elétrica entre eletrodos para controlar a quantidade de NTC formados,⁶ a aplicação de uma sonda TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*),⁷ análise dos produtos gasosos da reação através de um sistema GC/MS⁸ e, o uso da técnica de interferência ótica.⁹⁻¹¹

Neste trabalho, é proposto o uso da técnica de redução à temperatura programada (RTP) para o monitoramento do crescimento de nanotubos de carbono por CVD. Um experimento típico de RTP monitora o consumo de H_2 durante a redução de uma amostra sob fluxo de gás redutor (usualmente H_2) diluído em gás inerte (N_2 ou Ar), enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo. A RTP é considerada uma ferramenta poderosa na análise da cinética de redução de precursores de catalisadores na forma oxidada e revela informações relacionadas com as propriedades redox do material, sobre a temperatura de redução, estado de valência de óxidos metálicos, interação entre óxidos metálicos e o suporte, indicação da formação

de ligas em catalisadores bimetalícos, mecanismos e cinéticas de redução, entre outros.¹²⁻¹⁴

O objetivo deste trabalho foi o uso de um sistema RTP para monitorar a formação de estruturas de carbono durante a reação CVD usando diferentes precursores de catalisador. Este monitoramento é possível, devido à formação de H_2 durante a produção dos NTC, como ilustrado para metano na Equação 1:



A representação esquemática do sistema RTP pode ser vista na Figura 1.

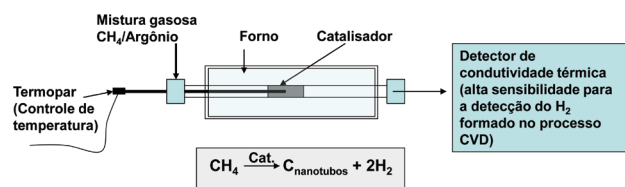


Figura 1. Representação esquemática simplificada do sistema RTP para monitorar a formação de NTC a partir da reação de CH_4 em catalisadores

A técnica RTP permite o monitoramento da formação de H_2 com alta sensibilidade, o estudo do efeito da temperatura de reação, estudo da cinética de reação em condições isotérmicas e estudo da desativação dos catalisadores.

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de catalisadores, e.g., Fe-Mo e perovskitas do tipo $\text{LaFe}_x\text{Mn}_y\text{Mo}_z\text{O}_3$, ambos suportados em Al_2O_3 nanoparticulada. Estes catalisadores mostraram bons resultados para a produção de NTC de parede simples em trabalhos anteriores¹⁵⁻¹⁷ e foram utilizados aqui para ilustrar o potencial da técnica.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparadas as seguintes perovskitas: $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$. No preparo das perovskitas, 0,5 mol de ácido cítrico anidro - AC - foram dissolvidos em 2 mol de água a 60 °C, seguido da adição de 1 mol de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e diferentes

*e-mail: rochel@ufmg.br

proporções dos sais metálicos $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$. Depois da completa dissolução dos sais a 60 °C por 2 h, foram adicionados à solução 400 mmol de etileno glicol - EG - e Al_2O_3 nanoparticulada (Aldrich) nas proporções de 25, 33 e 50% de perovskita, sendo então a temperatura lentamente elevada a 90 °C. Esta etapa remove o excesso de água e proporciona a reação de poliesterificação entre AC e EG. A mistura assim obtida foi aquecida sob agitação constante a aproximadamente 90 °C por 7 h, produzindo uma massa alaranjada mais viscosa. A resina obtida foi colocada em uma manta aquecedora a 400-450 °C por 2 h e calcinada em mufla a 800 °C em ar por 6 h.

O catalisador clássico Fe-Mo/ Al_2O_3 foi preparado na proporção Fe:Mo: Al_2O_3 de 1:0,16:8 por impregnação da Al_2O_3 nanoparticulada pelos sais de ferro e molibdênio.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas no equipamento Jeol JSM 840 A. Os produtos de carbono foram caracterizados por espectroscopia Raman (Renishaw) com comprimento de onda de excitação de 633 nm. Os espectros obtidos representam a média de 5 a 10 diferentes pontos para minimizar a dispersão da posição da amostra.

O monitoramento da formação de nanotubos de carbono foi realizado por RTP em um equipamento Chem BET 3000 TPR Quantachrome. Neste estudo, 30 mg do precursor catalítico foram inicialmente submetidos a um fluxo de 20 mL min^{-1} de Ar contendo 5% H_2 e aquecidos a uma taxa de 10 °C min^{-1} até 900 °C e, então, mantidos nesta temperatura por 1 h. Em seguida, o fluxo de H_2 foi fechado e a temperatura foi reduzida até 400 °C, sob fluxo de argônio. A 400 °C, foi injetado um fluxo de Ar de 20 mL min^{-1} contendo 5% CH_4 e, após estabilização do sistema, a temperatura foi novamente elevada até 900 °C a 10 °C min^{-1} permanecendo a 900 °C por 1 h para formação dos nanotubos de carbono. A calibração do equipamento foi realizada através da injeção de H_2 ultrapuro (1 a 200 μL) através de microseringas para gases. Todos os rendimentos foram calculados em função da quantidade de ferro presente no catalisador. Os rendimentos obtidos por TG consideraram a perda de massa devido à oxidação do carbono pelo ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Catalisadores selecionados

Os estudos de formação de NTC por RTP foram realizados utilizando-se dois tipos de catalisadores já investigados em nosso grupo de pesquisa, i.e., Fe-Mo suportado em Al_2O_3 e perovskitas do tipo $\text{LaFe}_x\text{Mo}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$ suportadas em Al_2O_3 . O catalisador Fe-Mo/ Al_2O_3 , bastante investigado na literatura,¹⁸⁻²⁰ pode ser preparado por simples impregnação e mostra alta eficiência na produção de NTC de parede simples. As perovskitas funcionam como precursor do catalisador e são pré-reduzidas com H_2 para formar partículas de Fe^0 dispersas no suporte Al_2O_3 . A Equação 2 mostra este processo de forma simplificada:



Um estudo detalhado destes catalisadores mostrou que o teor da perovskita na Al_2O_3 afeta profundamente a distribuição de tamanho das nanopartículas de Fe^0 e, portanto, as diferentes formas de carbono produzidas.^{15,16}

Monitoramento da formação de nanotubos de carbono com RTP

Os experimentos de síntese de NTC foram realizados dentro do forno do equipamento RTP, simulando-se o processo CVD de acordo com as seguintes etapas:

1ª: redução do catalisador com H_2 (5%)/Ar até 900 °C/1 h, para formação da fase Fe-Mo ativa;

2ª: resfriamento do reator para 400 °C e troca do gás H_2 (5%)/Ar para CH_4 (5%)/Ar;

3ª: aquecimento do reator a 10 °C min^{-1} até 900 °C/1 h com monitoramento da formação de H_2 no processo.

A Figura 2 ilustra estes processos obtidos para o catalisador clássico Fe-Mo/ Al_2O_3 .

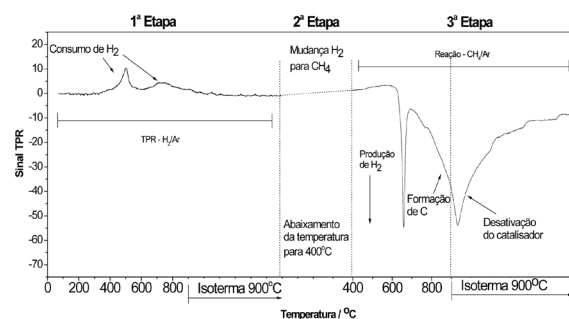


Figura 2. Redução à temperatura programada (RTP) do catalisador clássico Fe-Mo/ Al_2O_3 (1ª etapa) e acompanhamento da formação de H_2 no processo CVD (3ª etapa)

A 1ª etapa da Figura 2 mostra dois picos principais de redução do catalisador, o primeiro em 500 °C - que basicamente corresponde à redução da fase Fe_2O_3 para Fe_3O_4 e o segundo pico em 730 °C relacionado à formação da fase FeO , a qual é reduzida em seguida para Fe^0 .²¹

Após a 1ª etapa de redução do catalisador Fe-Mo/ Al_2O_3 , utilizou-se a mistura gasosa CH_4 /Ar e realizou-se o processo CVD até 900 °C. Análises da amostra por MEV e por Raman (Figura 3) sugerem a formação de NTC de paredes simples com diâmetros estimados de aproximadamente 0,90-1,71 nm, calculados a partir dos modos RBM do espectro Raman.²² O espectro Raman, Figura 3, revela também a presença de uma banda entre 1500 e 1600 cm^{-1} referente aos modos tangenciais do plano grafitico (banda TM), característica de material grafitizado e da banda D, em aproximadamente 1325 cm^{-1} , relacionada à presença de defeitos nos NTC ou de material desordenado, i.e., carbono amorfo. A alta intensidade do pico da banda TM no espectro indica um bom arranjo da rede hexagonal de grafite.

No processo CVD (3ª etapa), observa-se um pico agudo negativo em aproximadamente 660 °C que está relacionado à formação rápida de H_2 seguida também de uma rápida diminuição. Esta formação de H_2 a temperaturas relativamente baixas sugere a presença de uma fase catalítica muito ativa que reage com metano formando C e H_2 e se desativa facilmente (Equação 3).



Esta fase ativa pode estar relacionada com a presença de partículas de Fe^0 muito pequenas e altamente dispersas. Análises Raman após CVD interrompido a 700 °C mostraram somente a presença de uma banda D pouco intensa em 1340 cm^{-1} . Estes resultados sugerem que o processo CVD na faixa de temperatura de 600-700 °C leva à formação essencialmente de carbono amorfo.

Após este pico agudo, observa-se uma diminuição gradativa do sinal RTP entre 700 e 900 °C, o que indica a formação lenta de H_2 nesta faixa de temperatura. Na fase isotérmica a 900 °C, continua sendo produzido H_2 por alguns minutos. No entanto, observa-se em seguida o aumento do sinal RTP referente à diminuição da produção de H_2 . Esta variação no sinal RTP deve estar relacionada com a etapa de formação catalítica de NTC e outras estruturas grafiticas (Equação 4) seguido da desativação do catalisador (Equação 3).



O processo CVD foi também conduzido para os catalisadores baseados nas perovskitas $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$ (pura), $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$ (pura) e $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$ com teores de 25, 33 e 50% suportadas em Al_2O_3 . Os catalisadores foram também pré-reduzidos de acordo com a 1ª etapa da Figura 2. Após CVD a 900 °C todos os catalisadores foram analisados por espectroscopia Raman e por MEV.

As imagens MEV (Figura 1S, material suplementar) mostraram para a perovskita pura $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$ a formação de grande quantidade de filamentos de carbono com diâmetros variando de 30 a 200 nm. Por outro lado, quando a perovskita é suportada em Al_2O_3 , observa-se claramente a formação de filamentos de carbono com valores de diâmetros menores, especialmente para o compósito com 25% de perovskita.

As análises Raman (Figura 4) mostraram a presença da banda TM em ca. 1580-1600 cm^{-1} característica de materiais grafíticos. A presença de um ombro em ca. 1620 cm^{-1} que aparece para as perovskitas P (pura) e P(50%)/ Al_2O_3 sugere a formação de nanotubos de paredes múltiplas (NTPM). Para todas as perovskitas observou-se a ocorrência do pico D em 1330 cm^{-1} referente à presença de defeitos e carbono amorfo. Para a perovskita $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$ (P) não foram observados picos na região de baixo número de onda, onde aparecem os modos de respiração radial (RBM), indicando que nanotubos de paredes simples (NTPS) não foram formados. Entretanto, a amostra P(50%)/ Al_2O_3 apresentou picos RBM com baixa intensidade entre 130 e 200 cm^{-1} , o que indica a formação de NTPS. Quando a concentração da perovskita sobre a alumina diminui para 33 e 25%, vários aspectos no espectro Raman mudam, e.g. a intensidade relativa dos modos RBM aumenta e a posição da banda TM

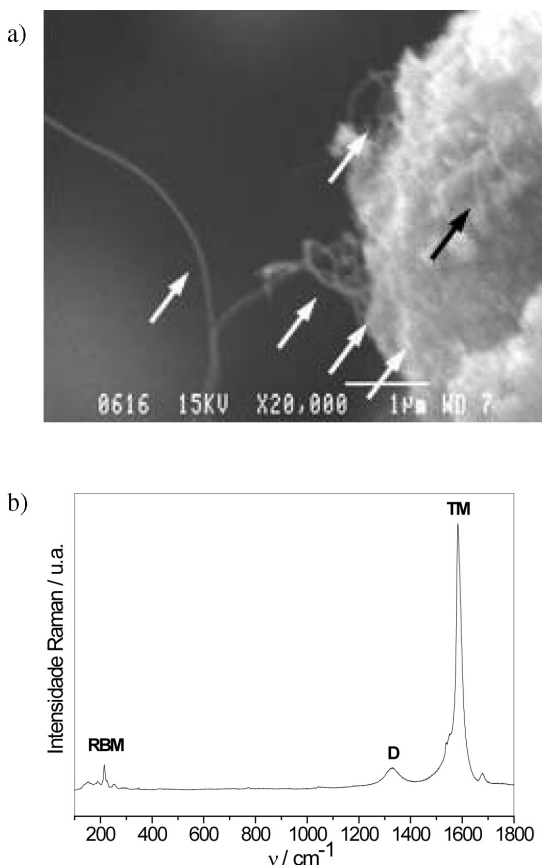


Figura 3. Análises MEV (a) e Raman (b) da amostra Fe-Mo/ Al_2O_3 após CVD a 900 °C

é deslocada de 1583 para 1592 cm^{-1} sugerindo a formação de mais NTPS,⁴ a intensidade da banda D diminui, sugerindo a formação de menos defeitos ou de menor quantidade de carbono amorfo e, não são observados ombros em ca. 1620 cm^{-1} indicando a ausência de NTPM. O efeito do Mo na formação dos NTC foi também investigado, comparando-se os resultados obtidos para as perovskitas $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$ e $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$. Verificou-se que a presença do Mo proporciona a formação de materiais mais bem grafitados.^{15,16}

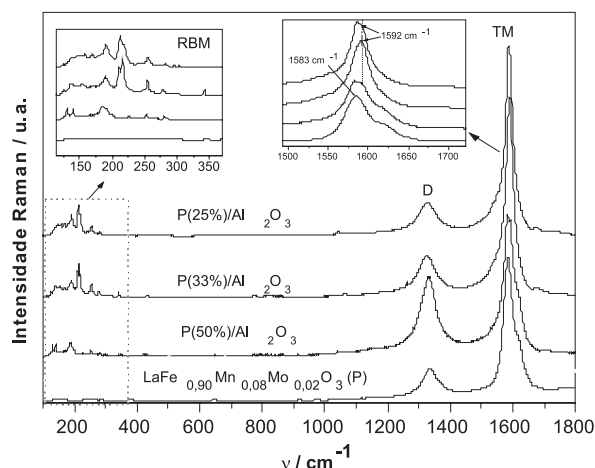


Figura 4. Espectros Raman (633 nm) obtidos após CVD com $\text{CH}_4/900$ °C da perovskita $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$ antes e após dispersão de 50, 33 e 25% em Al_2O_3

A Figura 5 mostra o acompanhamento da formação de H_2 durante o processo CVD para os catalisadores perovskitas $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$ 25 e 50% em Al_2O_3 e o catalisador clássico Fe-Mo/ Al_2O_3 .

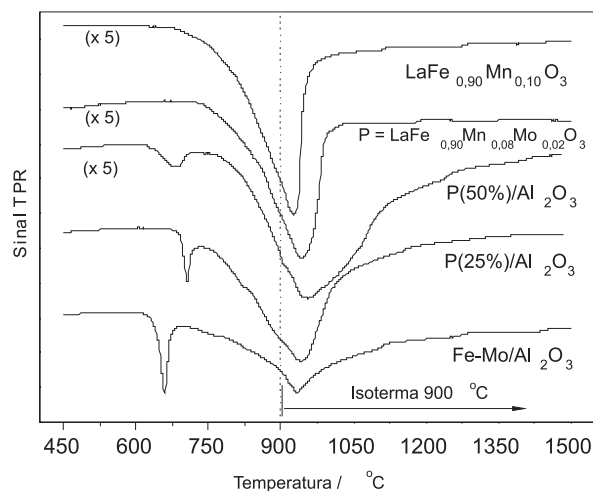


Figura 5. Acompanhamento da formação de H_2 no processo CVD (3ª etapa) para os catalisadores $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,08}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$ 25 e 50% em Al_2O_3 e catalisador clássico Fe-Mo/ Al_2O_3 (pré-redução com H_2 (5%)/ N_2 até 900 °C por 1 h)

A análise da Figura 5 mostra uma pequena produção de H_2 que ocorre a 705 e 680 °C para as perovskitas suportadas P(25%)/ Al_2O_3 e P(50%)/ Al_2O_3 , respectivamente. Este pico de formação de H_2 a temperaturas relativamente baixas é similar ao observado a 660 °C para o catalisador clássico Fe-Mo/ Al_2O_3 . É interessante observar a ausência deste pico de formação de H_2 para o catalisador perovskita não suportado. Estes resultados reforçam a idéia de que este pico de

H₂ a baixa temperatura está relacionado com a formação de carbono amorpho, devido a uma fase de Fe altamente dispersa. As perovskitas puras não suportadas, LaFe_{0,90}Mn_{0,10}O₃, LaFe_{0,90}Mn_{0,08}Mo_{0,02}O₃, tendem a formar partículas de Fe de maior tamanho e por isso não apresentam este pico de H₂ a menores temperaturas.

Uma informação relevante que pode ser obtida a partir da Figura 6 é a quantidade de H₂ formado durante a reação CVD. Esta quantidade está diretamente relacionada à quantidade de carbono formado no processo. A Figura 6 apresenta os rendimentos em carbono obtidos através de diferentes medidas, i.e., por ganho de massa após CVD, por perda de massa durante análise TG (em ar) e pela medida de H₂ formado durante o experimento no sistema RTP. Os rendimentos indicam a quantidade de C formada em relação à quantidade de Fe no catalisador.

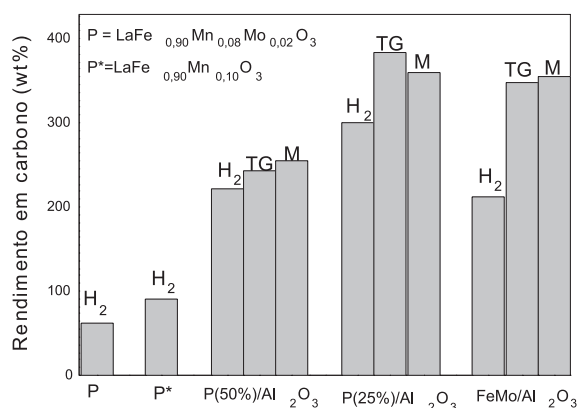


Figura 6. Relação entre as áreas das curvas de produção de H₂ normalizada para os diferentes catalisadores testados

A análise dos dados obtidos pela medida de H₂ mostra que os catalisadores perovskitas não suportadas produzem pouco carbono no processo. Por outro lado, maiores rendimentos de carbono são produzidos pelos catalisadores suportados, especialmente pelo P(25%)/Al₂O₃ que chegou a aproximadamente 300%. A Figura 6 mostra também que os rendimentos obtidos através de medidas de massa e por TG estão muito próximos aos valores obtidos por medidas de H₂.

De acordo com os dados MEV e Raman, os catalisadores que produziram NTC, especialmente os de parede simples, foram os que mostraram maiores rendimentos.

Outro aspecto importante a ser analisado é a inclinação do sinal tanto para a formação de H₂ quanto para a fase de desativação. Esta inclinação está diretamente relacionada à velocidade de formação de H₂ e, portanto, à velocidade de formação dos depósitos de carbono ou de desativação do catalisador.²³

Para este estudo cinético, considerou-se apenas o sinal de formação de H₂ na fase isotérmica (Figura 5). O detalhe na Figura 7 mostra como as constantes k de formação de H₂ e de desativação foram obtidas. Observa-se um comportamento aproximadamente linear, tanto para a fase de formação de H₂ quanto para a fase de desativação do catalisador. Este comportamento linear sugere que tanto a formação de H₂ quanto a desativação mostram uma velocidade constante. A partir destes resultados pode-se inferir que a formação de carbono na fase isotérmica a 900 °C, é processo com cinética de ordem zero. Isso provavelmente está relacionado à concentração constante de CH₄ na corrente gasosa e à concentração da fase ativa de catalisador, que também é relativamente constante. Outro aspecto que chama a atenção é que a inclinação do sinal RTP na fase isotérmica muda repentinamente. Este comportamento sugere que o processo de desativação se inicia repentinamente, afetando a formação de carbono em todas as partículas de Fe presentes no sistema.

A comparação das inclinações dos sinais do detector do sistema RTP para os diferentes catalisadores testados, LaFe_{0,90}Mn_{0,10}O₃, LaFe_{0,90}Mn_{0,08}Mo_{0,02}O₃, LaFe_{0,90}Mn_{0,08}Mo_{0,02}O₃ 25 e 50% em Al₂O₃ e catalisador clássico Fe-Mo/Al₂O₃, é mostrada na Figura 7.

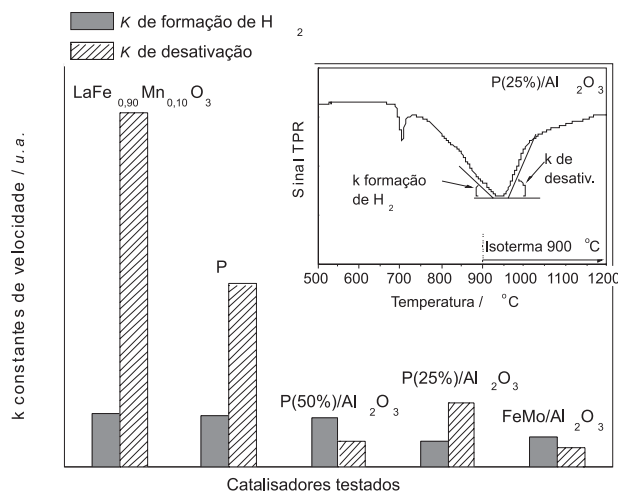


Figura 7. Relação entre as constantes de velocidade de formação de H₂ e de desativação do catalisador para as diferentes amostras testadas

Os menores k de formação de H₂ foram observados para os catalisadores que produzem NTPS, como P(25%)/Al₂O₃, P(50%)/Al₂O₃ e Fe-Mo/Al₂O₃. Estes mesmos catalisadores apresentam também as menores constantes k de desativação.

Por outro lado, para os catalisadores nos quais a velocidade de formação de H₂ é alta, como para os catalisadores LaFe_{0,90}Mn_{0,10}O₃ e LaFe_{0,90}Mn_{0,08}Mo_{0,02}O₃, pouco carbono é formado, pois eles se desativam muito rápido. Estes dados sugerem que em catalisadores à base de ferro formas mais organizadas de carbono, tais como nanotubos, são formadas por processos mais lentos, enquanto carbono amorpho é formado por processos mais rápidos.

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares aqui apresentados representam uma importante contribuição para o desenvolvimento da ciência dos nanotubos de carbono, pois abrem as portas para um novo método de estudo da cinética de formação dos NTC no processo CVD, através do uso do sistema de redução à temperatura programada (RTP). Esta nova técnica proporciona inúmeras possibilidades para o estudo da formação de NTC, tais como acompanhamento cinético da reação, estudo da desativação do catalisador, determinação do rendimento, entre outros.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Encontram-se disponibilizadas em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo .PDF, com acesso livre, as microscopias eletrônicas de varredura e as curvas TG dos materiais obtidos após o processo CVD.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG, PRPq/UFGM, ao CNPq, à CAPES pelo apoio financeiro; ao Prof. R. Martel da Universidade de Montreal pelos trabalhos preliminares executados em seu laboratório.

REFERÊNCIAS

1. Dupuis, A. C.; *Prog. Mat. Sci.* **2005**, *50*, 929.

2. Terrones, M.; *Int. Mater. Rev.* **2004**, *49*, 325.
3. Veziri, C. M.; Pilatos, G.; Karanikolos, G. N.; Labropoulos, A.; Kordatos, K.; Kasselouri-Rigopoulou, V.; Kanellopoulos, N. K.; *Microp. Mesop. Mat.* **2008**, *110*, 41.
4. Kouravelou, K. B.; Sotirchos, S. V.; Verykios, X. E.; *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9226.
5. Asai, K.; Nagayasu, Y.; Takane, K.; Iwamoto, S.; Yagasaki, E.; Ishii, K.; Inoue, M.; *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2008**, *51*, 42.
6. Maeda, M.; Kamimura, T.; Matsumoto, K.; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 043119.
7. Svrcek, V.; Kleps, I.; Cracioniu, F.; Paillaud, J. L.; Dintzer, T.; Louis, B.; Begin, D.; Pham-Huu, C.; Ledoux, M. J.; Le Normand, F.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 184705.
8. Vera-Agullo, J.; Varela-Rizo, H.; Font, R.; Conesa, J. A.; Martin-Gullon, I.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *79*, 484.
9. Kim, D. H.; Jang, H. S.; Kim, C. D.; Cho, D. S.; Yang, H. S.; Kang, H. D.; Min, B. K.; Lee, H. R.; *Nano Lett.* **2003**, *3*, 863.
10. Kim, D. H.; Jang, H. S.; Kim, C. D.; Cho, D. S.; Kang, H. D.; Jee, J. G.; Lee, H. R.; *Carbon* **2003**, *41*, 583.
11. Kim, D. H.; Jang, H. S.; Kim, C. D.; Cho, D. S.; Jee, J. G.; Lee, H. R.; *Nanotechnology* **2003**, *14*, 46.
12. Nele, M.; Moreno, E. L.; Andrade, H. M. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 641.
13. Kanervo, J.; *PhD Thesis*, Helsinki University of Technology, Finland, 2003.
14. Besselmann, S.; Freitag, C.; Hinrichsen, O.; Muhler, M.; *Physical Chemistry Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4633.
15. Moura, F. C. C.; Tristão, J. C.; Lago, R. M.; Martel, R.; *Catal. Today* **2008**, *133*, 846.
16. Tristão, J. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2007.
17. Tristão, J. C.; Pereira, M. C.; Moura, F. C. C.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; *Mat. Res.* **2008**, *11*, 233.
18. Cassel, A. M.; Raymakers, J. A.; Kong, J.; Dai, H. J.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6484.
19. Zheng, M.; Su, B.; Liu, J.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 322, 321.
20. Delzeit, L.; Chen, B.; Cassel, A.; Stevens, R.; Nguyen, C.; Meyyappan, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 368.
21. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Rios, R. R. V. A.; Mussel, W. N.; Lago, R. M.; *Appl. Catal. A* **2004**, 259, 253.
22. Alvarez, L.; Righi, A.; Guillard, T.; Rols, S.; Anglaret, E.; Laplaze, D.; Sauvajol, J. L.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 186.
23. Konieczny, A.; Mondal, K.; Wiltowski, T.; Dydo, P.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 264.