

氮掺杂碳纳米管对其负载的 Ru 催化剂上合成氨的促进作用

高伟洁, 郭淑静, 张洪波, 潘秀莲^a, 包信和^b

中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 以乙腈为碳源和氮源, 采用化学气相沉积法制备了氮掺杂的碳纳米管. 电子显微镜观察表明, 样品形貌为中空的多壁纳米管, 管腔大小 10~15 nm, 壁厚 10~20 nm. X 射线光电子能谱结果表明, 氮已掺杂到碳纳米管结构中, 主要以吡啶型氮和取代型氮存在. 结合 X 射线衍射和拉曼光谱结果发现, 随着制备温度的升高, 氮掺杂量减少, 但纳米管的石墨化程度提高. 与未掺杂碳纳米管相比, 氮掺杂碳纳米管负载的 Ru 催化剂上催化合成氨反应活性增加, 于 650 °C 制得的掺氮碳纳米管负载的 Ru 催化剂活性相对最高, 这可能是由于载体中氮掺杂和管壁石墨化的综合作用所致.

关键词: 化学气相沉积; 氮掺杂; 合成氨; 钌; 碳纳米管

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-10-14. 接受日期: 2011-05-27.

^a通讯联系人. 电话: (0411)84379969; 传真: (0411)84379128; 电子信箱: panxl@dicp.ac.cn

^b通讯联系人. 电话: (0411)84686637; 传真: (0411)84379128; 电子信箱: xhbao@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (11079005, 21033009).

Enhanced Ammonia Synthesis Activity of Ru Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes

GAO Weijie, GUO Shujing, ZHANG Hongbo, PAN Xiulian^a, BAO Xinhe^b

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: Nitrogen-doped carbon nanotubes (NCNTs) were synthesized via chemical vapor deposition using acetonitrile as the carbon and nitrogen sources. Transmission electron microscopic characterization showed clearly tubular morphology of NCNTs with inner diameter of 10–15 nm and wall thickness of 10–20 nm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated that nitrogen species were incorporated into CNTs and the predominating type of nitrogen species were pyridinic and quaternary nitrogen. XPS, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy showed that with increasing temperature the total amount of nitrogen species decreased but the nanotubes were better graphitized. Ru supported on NCNTs exhibited an obviously enhanced activity in ammonia synthesis as compared with the CNT-supported Ru catalyst. In particular, in the temperature range of 550–750 °C, the NCNTs obtained at 650 °C after deposition of Ru yielded a better activity, which was most likely attributed to the promoting effect of nitrogen doping and the graphitization of nanotubes.

Key words: chemical vapor deposition; nitrogen-doped; carbon nanotube; ammonia synthesis; ruthenium

Received 14 October 2010. Accepted 27 May 2011.

^aCorresponding author. Tel: +86-411-84379969; Fax: +86-411-84379128; E-mail: panxl@dicp.ac.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-411-84686637; Fax: +86-411-84379128; E-mail: xhbao@dicp.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (11079005, 21033009).

自 1991 年碳纳米管 (CNTs) 被发现以后, 就成为世界范围内纳米材料的研究热点. 这种准一维纳米材料除了具有传统碳材料的高比表面积、相对化学惰性、表面可修饰性以及容易回收所负载的金属外,

而且因其独特的纳米管腔而产生的限域效应^[1,2], 在催化领域引起广泛关注. CNTs 表面特殊官能团具有催化作用, 可直接用作苯乙烷氧化脱氢制备苯乙烯的催化剂^[3]. 它也可用作催化剂助剂, 如 CNTs 促进

的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上合成气转化制甲醇的反应性能得到明显提高^[4]。但更多的是将 CNTs 作为催化剂的载体,用于烃类加氢反应^[5]、合成气转化^[6]、氨分解^[7]以及燃料电池电催化反应中^[8]。

最近研究发现,杂原子如 N 等的引入可进一步调变 CNTs 的结构,尤其是电子结构。Czerw 等^[9]通过理论计算其局域态密度发现,本为半导体的锯齿碳纳米管 (17,0) 经过掺杂吡啶型 N 以后呈现金属特性; Amadou 等^[10]通过测量 pH 值计算等电点的办法发现, N 的掺杂使得 CNTs 等电点变大,表明其具有弱碱性。研究表明, N 的掺杂使 CNTs 负载的催化剂上肉桂醛加氢^[10]、氨分解^[11]和甲醇氧化^[12]等反应性能有所提高。这些作者认为^[13,14],由于氮掺杂的碳纳米管中增强的 π 键和 N 原子的供电子作用以及丰富的结构缺陷,促进了催化剂粒子分布均匀。

合成氨是最重要的工业反应之一,碳负载的 Ru 系催化剂被认为是继铁之后的第二代氨合成催化剂^[15,16]。由于 Ru 催化合成氨反应涉及 N₂ 分子解离吸附^[17],具有较高的电子密度和导电能力的催化剂有利于 N₂ 的解离吸附,从而提高反应活性^[18]。Liang 等^[19]报道 CNTs 负载的 Ru 基催化剂活性明显高于传统活性炭负载的催化剂,他们将其归因于 CNTs 具有良好的石墨化程度和高导电性。碱金属如 K 等的添加因其供电子作用进一步提高了 Ru 催化合成氨反应性能^[15]。Guo 等^[20]发现,位于 CNTs 管外壁的 Ru 粒子因受其修饰作用, Ru 表面的电子密度相对高于负载在管腔内的,因而其催化合成氨反应的活性更高。由于 N 掺杂 CNTs 具有良好的导电性能和 N 原子的供电子作用^[21,22],可能会促进合成氨反应,因此本文采用化学气相沉积 (CVD) 法制备碳氮纳米管 (NCNTs),初步考察了制备温度对 NCNTs 中 N 掺杂量及其石墨化程度的影响,同时评价了其负载的 Ru 催化剂上的合成氨反应性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 20% Co/SiO₂ (Silica Aerosil 200) 为催化剂,乙腈为碳源和氮源,采用 CVD 法合成 NCNTs^[23]。将乙腈饱和的 Ar (50 ml/min) 通到催化剂床层中,分别在 550, 650 和 750 °C 反应。反应 16 h 后,在 Ar (50 ml/min) 气氛中自然冷却至室温。将所得粗产品在 10

mol/L KOH 中回流 10 h (140 °C) 以除去 SiO₂,再用去离子水冲洗至 pH \approx 7; 用 30% HCl 回流 10 h (120 °C) 以除去金属 Co 催化剂,再用去离子水冲洗直至 pH \approx 7。所得样品分别记为 NCNT(550), NCNT(650) 和 NCNT(750),其中括号中数字为样品制备温度。为了比较,采用相同的条件对商品多壁碳纳米管 (中国科学院成都有机化学有限公司) 进行纯化处理,所得样品记为 CNTs。

分别取 NCNT(550), NCNT(650), NCNT(750) 和 CNTs 150 mg 浸渍于 RuCl₃ 丙酮溶液中,室温缓慢搅干后,在 110 °C 保持 5 h,即得到 Ru/NCNT(550), Ru/NCNT(650), Ru/NCNT(750) 和 Ru/CNT 催化剂,其中 Ru 负载量均为 4%。

1.2 催化剂的表征

样品形貌采用 Tecnai G² 型透射电镜 (TEM) 进行观察。将样品研磨后置于无水乙醇中,超声波振荡 5 min,滴于有孔微栅铜网上晾干。在 120 kV 加速电压下观察,CCD 记录图像。

X 射线衍射分析 (XRD) 采用日本理学电机株式会社的 Rigaku D/max-rb 型转靶型衍射仪, Cu K α 靶线 ($\lambda = 0.154178$ nm), 石墨单色器,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。

X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 VG ESCA LAB MK2 能谱仪, Al K α (1486.6 eV) 做激发源,通能 50 eV,采用样品中石墨碳 (C 1s = 284.5 eV) 作为结合能的内标,来校正其他元素的结合能。

拉曼光谱 (Raman) 在 Horiba 公司的 LabRAM HR800 型拉曼光谱仪上进行,光源为 He-Ne 激光器,激发波长 633 nm, CCD 检测器,扫描范围 $800 \sim 2200$ cm⁻¹。

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在自组装的四通道固定床反应器上进行,该反应装置可以实现四个催化剂在同样的温度、气体流速和压力下进行反应。将 150 mg Ru/NCNT(550), Ru/NCNT(650), Ru/NCNT(750) 和 Ru/CNT 催化剂分别装入反应管中,通入 H₂ (20 ml/min) 后,依次在 200, 300, 350 和 400 °C 恒温 2 h,在 450 °C 恒温 5 h,还原结束后降至 400 °C,通入 N₂-H₂ 混合气 ($V(\text{H}_2):V(\text{N}_2) = 3$) 进行反应。反应气流量为 20 ml/min,反应压力为 1~3 MPa,在每个压力点稳定至

少 7 h 再取样分析. 反应产物用硫酸吸收, 甲基红做指示剂, 根据硫酸当量、吸收时间和催化剂的用量计算氨的时空收率 $STY (\mu\text{mol NH}_3/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}))$.

2 结果与讨论

2.1 NCNT 的结构表征

图 1 为 NCNT(750) 样品的 TEM 照片. 可以看出, 经纯化后, 几乎看不到金属颗粒, 其中纳米级的管腔结构清晰可见, 管腔大小为 10~15 nm, 壁厚 10~20 nm.

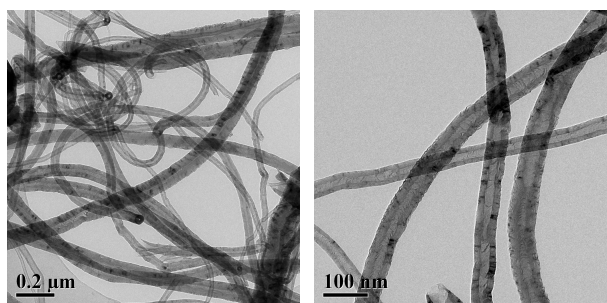


图 1 纯化后的 NCNT(750) 样品在不同放大倍数下的 TEM 照片

Fig. 1. TEM images of purified nitrogen-doped carbon nanotubes prepared at 750 °C (denoted as NCNT(750)) under different magnifications.

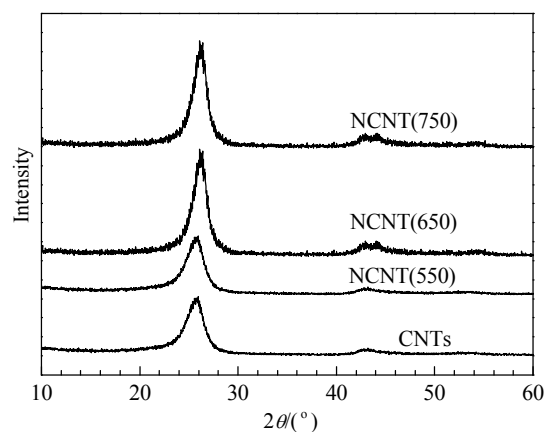


图 2 CNTs 和不同温度生长的 NCNTs 的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of CNTs and NCNTs synthesized at different temperatures.

图 2 为各 NCNTs 和 CNTs 样品的 XRD 谱. 可以看出, 所有样品均在 25.7° 和 43.1° 处出现石墨碳的特征衍射峰, 可分别归属于 C(002) 和 (101) 晶面 (JCPDS 656212). NCNT(550), NCNT(650) 和 NCNT(750) 样品的 (002) 衍射峰依次变得更加尖锐, 说明 NCNTs 的石墨化程度随制备温度升高而升高^[24], 但 CNTs 的石墨化程度略好于 NCNT(550).

图 3(a) 为于 550, 650 和 750 °C 合成的 NCNTs 的

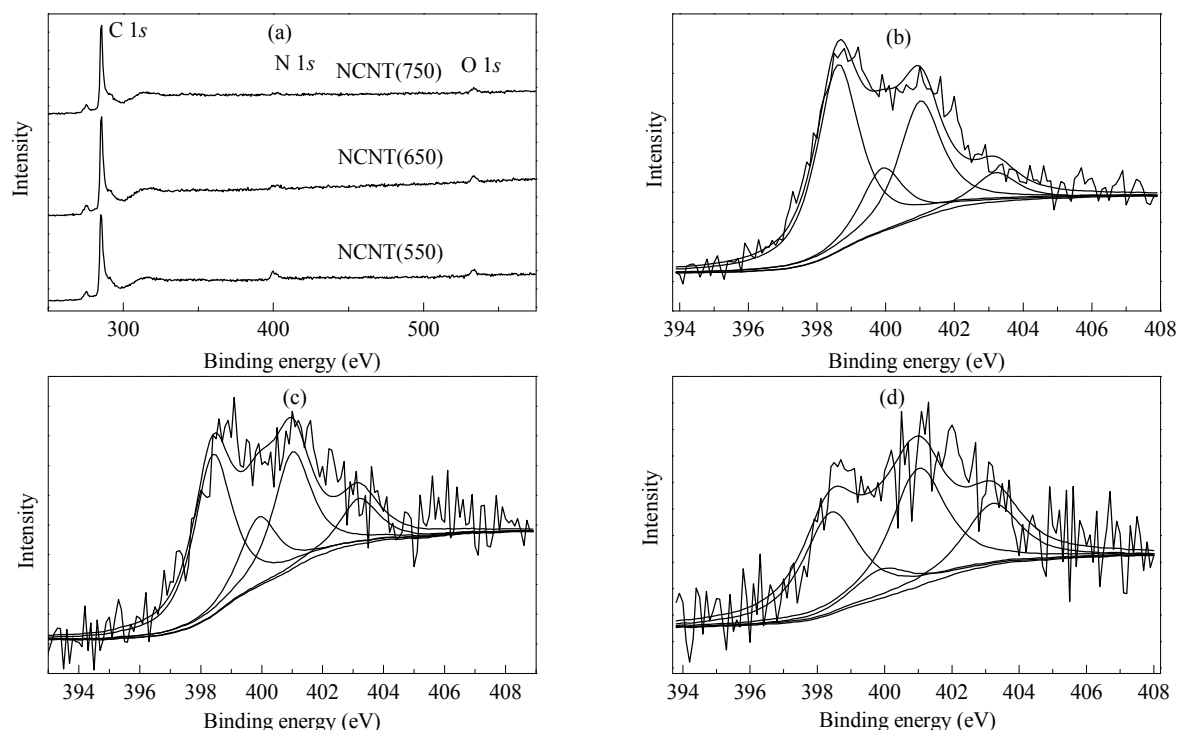


图 3 不同温度生长的碳氮纳米管的 XPS 谱

Fig. 3. XPS spectra of NCNTs prepared at different temperatures (a) and XPS spectra of N 1s for NCNT(550) (b), NCNT(650) (c), and NCNT(750) (d).

表 1 根据 XPS N 1s 谱拟合估算各 NCNTs 样品中不同类型 N 的相对含量

Table 1 Relative concentration of different N species in NCNTs estimated from XPS measurement

Sample	Total N content (%)	Relative concentration (%)			
		Pyridinic N	Pyrrolic N	Quaternary N	Oxidized- pyridinic N
NCNT(550)	8.8	48.1	12.5	30.9	8.6
NCNT(650)	4.0	46.4	6.8	35.1	11.7
NCNT(750)	2.2	34.9	9.4	37.4	18.3

XPS 谱. 根据 C, H 和 O 元素的峰面积及对应的灵敏度因子, 可以估算样品中各元素的相对含量, 结果见表 1. 由表可见, 随着制备温度的升高, NCNTs 样品中掺杂量由 8.8% (摩尔含量) 逐渐降至 2.2%, 趋势与文献[23]结果一致. 由于该反应涉及前驱体在金属催化剂上分解, 生成表面金属碳化物和氮化物, 然后 C 原子和 N 原子在表面迁移、聚集而生成纳米管, 因此产物的收率及组成应该与金属碳化物和氮化物的生成自由能 ΔG_f° 相关[23]. Dommele 等[23] 的研究表明, 以 Co 为催化剂, 乙腈为前驱体, 在 223~923 °C 之间随着温度的升高, 金属碳化物的 ΔG_f° 降低, 而金属氮化物的 ΔG_f° 升高, N 掺杂量可以表示为函数 $\Delta G_f^\circ(\text{N}-\text{C}) = \Delta G_{f(\text{N})}^\circ - \Delta G_{f(\text{C})}^\circ$. 因此随着生长温度的升高, NCNTs 中 N 含量下降.

对 N 1s 的 XPS 谱进行拟合. 可以看出, NCNTs 中掺杂的 N 有四种类型: 吡啶型 (398.4 eV)、吡咯型 (399.9 eV)、取代型 (401.0 eV) 和氧化吡啶型 (403.2 eV)[25,26] (见图 4). 其中吡啶型 N 为 sp^2 杂化, 有一个 p 电子参与 π 键共轭体系, 通常位于石墨片层的边缘或缺陷位[9]; 吡咯型 N 是五元环结构的一部分, 也位于石墨片层的边缘或缺陷处; 取代型 N 是取代了石墨片层骨架中一个 C 原子. 由表 1 可见, 不同温度合成的 NCNTs 中吡啶型 N 和取代型 N 的含量都相对较高, 占氮物种的 70%~80% 以上, 而吡咯型和氧化吡啶型 N 含量相对较少. 随着合成温度的升高, 吡啶型 N 含量降低, 而取代型 N 含量上升, 说明后者相对比较稳定. 研究发现[23,27], 在 500~700 °C 时, 取代了

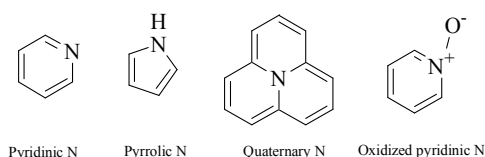


图 4 氮掺杂的碳纳米管中不同类型氮的示意图[23]

Fig. 4. Different types of nitrogen species incorporated in the graphene network of CNTs[23].

石墨骨架中 C 元素而形成的取代型 N 具有更高的热力学稳定性, 因此温度升高时吡啶型 N 可能部分转化为取代型 N.

图 5 为 CNTs 和各 NCNTs 样品的 Raman 谱. 可以看出, 所有样品均出现两个峰, 分别位于 1350 和 1590 cm^{-1} 附近, 是碳材料中典型的 D 和 G 振动模式. G 峰对应于 CNTs 中石墨结构的贡献, D 峰则对应于 CNTs 管壁的无序结构, 往往是由其中缺陷所致[28]. N 掺杂后 D 峰和 G 峰都发生宽化, 而且随着 N 掺杂量的增加, 宽化的程度增大, 两个峰甚至出现重叠, 其中含 N 量较高的 NCNT(550) 与 CNTs 相比, D 峰拖尾严重, 这与文献[22]结果一致. Tascon 等[29]认为, 一级谱的宽化与石墨基面片层的无序结构有关. 计算发现, D 模和 G 模的相对强度比值随着 N 掺杂量的增加而变大, 表明样品规整度和有序性下降[22], 特别是吡啶型和吡咯型 N 原子的引入使得碳纳米管骨架中缺陷增多, 从而使 D/G 峰强度比升高.

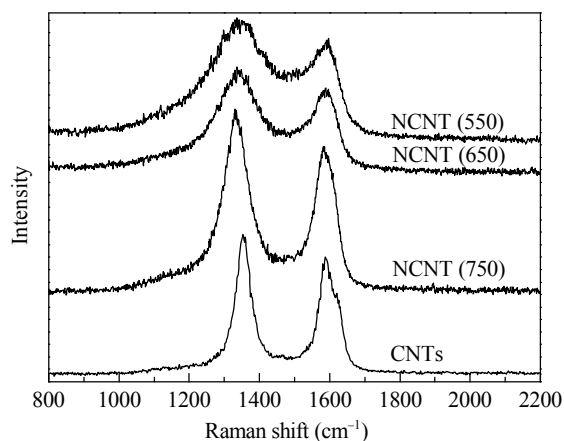


图 5 碳纳米管和不同温度制备的 NCNTs 的 Raman 谱

Fig. 5. Raman spectra of CNTs and NCNTs synthesized at different temperatures.

综上所述, 由乙腈为前驱体, 采用 CVD 法制得的 N 掺杂 CNTs, N 主要为取代型和吡啶型 N, 且随着制备温度的升高所得 NCNTs 中 N 含量降低, 但石墨化程度升高.

2.2 Ru/NCNT 催化剂形貌及 Ru 粒子大小分布

图 6 为各 Ru/NCNT 催化剂经 450 °C H₂ 还原 5 h 后的 TEM 照片, 并统计了多个视野中大约 300 个粒子后, 得到了催化剂 Ru 粒子大小分布. 由图可见, Ru

纳米粒子均匀分布在 NCNTs 上, 不同温度制备的 NCNTs 上 Ru 粒子大小分布非常接近, 90% 左右的粒子粒径为 2~4 nm, 这与文献[18]报道的合成氨反应 Ru 最佳粒径范围一致.

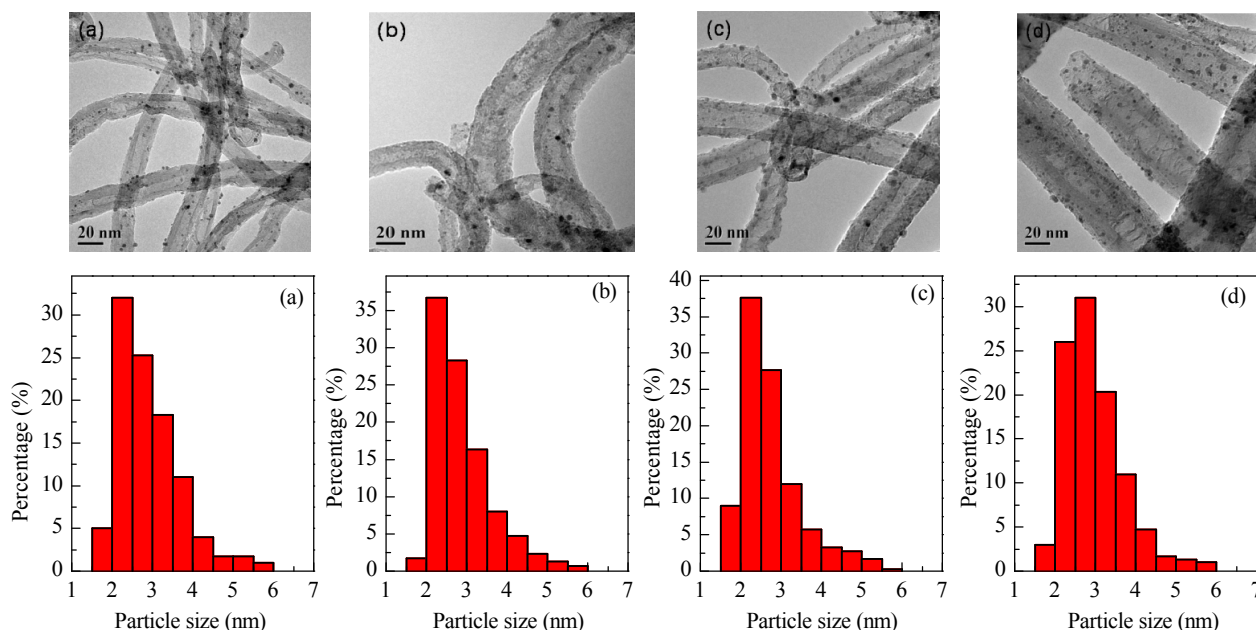


图 6 Ru 基催化剂的 TEM 电镜照片及 Ru 的粒径分布

Fig. 6. TEM images of different catalysts and the corresponding size distribution of Ru particles. (a) Ru/CNT; (b) Ru/NCNT(550); (c) Ru/NCNT(650); (d) Ru/NCNT(750).

2.3 Ru/NCNT 催化剂氨合成性能

图 7 为各 Ru 基催化剂上合成氨反应结果. 可以看出, 在 400 °C 和 1~3 MPa 的反应条件下, 各催化剂的 STY 均随反应压力的升高而升高, 其中 Ru/NCNT(650) 催化剂活性最高, 是 CNTs 负载的 Ru 催化剂的 3~5 倍. 由于四个催化剂的 Ru 粒子大小非

常接近, 且反应后没有观察到明显的粒子聚集, 因此 Ru 粒子大小应该不是影响催化反应性能的主要原因, 而可能与载体相关. 由前文可知, 不同温度生长得到的 NCNTs 中 N 的掺杂量和石墨化程度不同.

在 Ru 和 CNTs 复合材料中, 由于 Ru-C 相互作用造成 Ru 向 CNTs 转移电子^[20,30], N 原子在 CNTs 中的掺杂可能有助于补偿 Ru 向 CNTs 的供电子程度, 因而促进 N₂ 分子在 Ru 上吸附活化. 然而, N 含量高达 8.8% 的 NCNT(550) 负载的 Ru 催化剂活性仍略低于未掺 N 碳纳米管的催化剂. 这可能是由于 NCNTs 的生长温度较低, 其石墨化程度较低. Guo 等^[20]发现, 尽管活性炭具有很高比表面积, 但其石墨化程度很低, 所负载的 Ru 催化剂上氨合成反应活性几乎不可测. 早期 Aika 等^[32]也发现活性炭负载的 Ru 催化剂上没有合成氨活性. 最近, Garcia-Garcia 等^[11]将 750 °C 合成的 CNTs 经 1300 和 1500 °C 的热处理后, 其石墨化程度随之提高, 因而所负载的 Ru 催化剂上催化氨分解反应活性依次提高. 较高石墨化程度的碳载体有利于反应物和催化剂间的电子传递^[31], 可提高

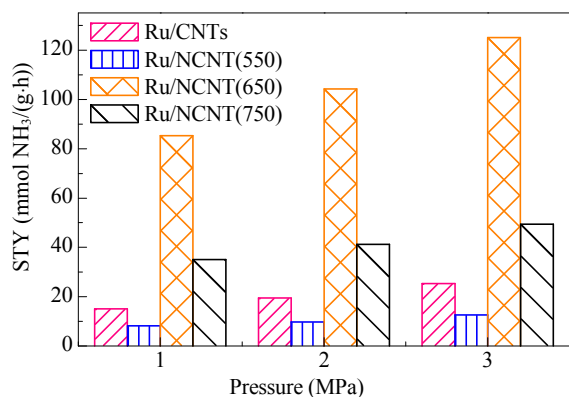


图 7 各 Ru/NCNT 催化剂上合成氨反应活性

Fig. 7. Comparison of Ru catalysts supported on NCNTs synthesized at different temperatures for NH₃ synthesis.

催化剂反应活性. 虽然 Ru/NCNT(750) 催化剂载体的石墨化程度较高, 但其 N 含量较低 (2.2%), 因而其活性反而低于 Ru/NCNT(650), 但高于 Ru/NCNT(550) 催化剂的. 这可能由于石墨化程度和 N 掺杂的综合作用使得 Ru/NCNT(650) 催化剂活性提高. Garcia-Garcia 等^[11]以乙炔和 NH₃ 分别为碳源和氮源, 在 750 °C 合成了 N 掺杂的 CNTs, 将其负载的 Ru 催化剂用于氨分解反应. 结果发现, 其活性比未掺杂 CNTs 负载的催化剂提高了 2 倍^[11], 而本文中 750 °C 生长的 NCNTs 负载的 Ru 催化剂活性也是未掺杂 CNTs 负载的 2 倍左右. 由此可见, CNTs 的石墨化程度和含 N 量都显著影响其负载的 Ru 催化剂上的合成氨反应活性.

3 结论

采用 CVD 法制备了 NCNTs, 研究了 N 掺杂对其负载的 Ru 催化剂上合成氨反应的影响. 结果表明, 随着制备温度的升高, 所得 NCNTs 中 N 掺杂量降低, 但石墨化程度升高. 氨合成反应结果表明, N 掺杂量和石墨化程度都直接影响了反应性能, 两者综合作用使得 650 °C 生长的 NCNTs 负载的 Ru 催化剂活性相对较高.

参 考 文 献

- Nhut J M, Pesant L, Tessonnier J P, Wine G, Guille J, Pham-Huu C, Ledoux M J. *Appl Catal A*, 2003, **254**: 345
- Chen W, Pan X L, Willinger M G, Su D S, Bao X H. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 3136
- Su D S, Maksimova N, Delgado J J, Keller N, Mestl G, Ledoux M J, Schlögl R. *Catal Today*, 2005, **102-103**: 110
- Dong X, Zhang H B, Lin G D, Yuan Y Z, Tsai K R. *Catal Lett*, 2003, **85**: 237
- Planeix J M, Coustel N, Coq B, Brotons V, Kumbhar P S, Dutartre R, Geneste P, Bernier P, Ajayan P M. *J Am Chem Soc*, 1994, **116**: 7935
- van Steen E, Prinsloo F F. *Catal Today*, 2002, **71**: 327
- Wang S J, Yin S F, Li L, Xu B Q, Ng C F, Au C T. *Appl Catal B*, 2004, **52**: 287
- Li W Zh, Liang C H, Qiu J S, Zhou W J, Han H M, Wei Zh B, Sun G Q, Xin Q. *Carbon*, 2002, **40**: 791
- Czerw R, Terrones M, Charlier J C, Blase X, Foley B, Kamalakaran R, Grobert N, Terrones H, Tekleab D, Ajayan P M, Blau W, Ruhle M, Carroll D L. *Nano Lett*, 2001, **1**: 457
- Amadou J, Chizari K, Houille M, Janowska I, Ersen O, Begin D, Pham-Huu C. *Catal Today*, 2008, **138**: 62
- Garcia-Garcia F R, Alvarez-Rodriguez J, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. *Carbon*, 2010, **48**: 267
- Chetty R, Kundu S, Xia W, Bron M, Schuhmann W, Chirila V, Brandl W, Reinecke T, Muhler M. *Electrochim Acta*, 2009, **54**: 4208
- Shao Y Y, Sui J H, Yin G P, Gao Y Z. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 89
- Strelko V V, Kartel N T, Dukhno I N, Kuts V S, Clarkson R B, Odintsov B M. *Surf Sci*, 2004, **548**: 281
- Chen H B, Lin J D, Cai Y, Wang X Y, Yi J, Wang J, Wei G, Lin Y Z, Liao D W. *Appl Surf Sci*, 2001, **180**: 328
- Liang C H, Wei Zh B, Xin Q, Li C. *Appl Catal A*, 2001, **208**: 193
- Hinrichsen O. *Catal Today*, 1999, **53**: 177
- Jacobsen C J H, Dahl S, Hansen P L, Törnqvist E, Jensen L, Topsøe H, Prip D V, Møenshaug P B, Chorkendorff I. *J Mol Catal A*, 2000, **163**: 19
- Liang C H, Li Z L, Qiu J S, Li C. *J Catal*, 2002, **211**: 278
- Guo S J, Pan X L, Gao H L, Yang Z Q, Zhao J J, Bao X H. *Chem Eur J*, 2010, **16**: 5379
- van Dommele S, de Jong K P, Bitter J H. *Chem Commun*, 2006: 4859
- Maldonado S, Morin S, Stevenson K J. *Carbon*, 2006, **44**: 1429
- van Dommele S, Romero-Izquierdo A, Brydson R, de Jong K P, Bitter J H. *Carbon*, 2008, **46**: 138
- 吕德义, 徐丽萍, 徐铸德, 葛忠华. 化学物理学报 (Lü D Y, Xu L P, Xu Zh D, G Zh H. *Chin J Chem Phys*), 2002, **15**: 118
- Pels J R, Kapteijn F, Moulijn J A, Zhu Q, Thomas K M. *Carbon*, 1995, **33**: 1641
- Raymundo-Pinero E, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, Find J, Wild U, Schlögl R. *Carbon*, 2002, **40**: 597
- Arrigo R, Havecker M, Schlögl R, Su D S. *Chem Commun*, 2008: 4891
- Calderon Moreno J M, Swamy S S, Fujino T, Yoshimura M. *Chem Phys Lett*, 2000, **329**: 317
- Cuesta A, Dhamelincoourt P, Laureyns J, Martinez-Alonso A, Tascon J M D. *Carbon*, 1994, **32**: 1523
- Liu C L, Kim K S, Baek J, Cho Y, Han S, Kim S-W, Min N-K, Choi Y, Kim J-U, Lee C J. *Carbon*, 2009, **47**: 1158
- Song Z, Cai T H, Hanson J C, Rodriguez J A, Hrbek J. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 8576
- Aika K, Takano T, Murata S. *J Catal*, 1992, **136**: 126