

Nanomateriales Estudiados con Electrones de Alta Energía: Dos Casos de Estudio

I. González^a, Z. Vela^b, J. Osuna^b, E. Cañizales^a, C. Urbina de Navarro^{a*}.

^aUniversidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica. Caracas, Venezuela.

^bUniversidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas, Venezuela.

*Corresponding author, Email: caribayurbina@gmail.com.

Recibido: 16-02-2022 Aceptado: 18-02-2022

Publicado: 31-03-2022

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran dos ejemplos del uso de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en la caracterización de nanopartículas. En el primero se sintetizaron nanopartículas de oro (NPAu), a partir de la reducción del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con diferentes agentes reductores (NaBH_4 e iones citratos) estabilizadas con ligandos mercaptanotioles de diferente longitud de cadena, variándose además otros parámetros de síntesis tales como relación oro/estabilizante: 1, 5, 15, 25, 75 % (P/P); a fin de determinar la influencia de algunas variables en el tamaño y forma de las NPAu. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, Dispersión Dinámica de Luz (DLS), Microscopía de Fuerza atómica (MFA) y Espectroscopía de Absorción UV-visible. Empleando el NaBH_4 como agente reductor y el ácido 11-mercaptoundecanoico como agente estabilizante se logró controlar el tamaño de partícula. En el segundo caso a presentar, se generaron nanopartículas de Ni (NPNi) a partir de la descomposición térmica directa del precursor, empleando $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como compuesto de partida. Se evaluó la reactividad de las nanopartículas de Ni sintetizadas empleándolas directamente como catalizadores en la descomposición termocatalítica de metano en una termobalanza. La caracterización por HRTEM se realizó en un MET de 200 kV. La descomposición térmica del acetato de níquel utilizado funcionó como un método sencillo y limpio para sintetizar nanopartículas de níquel metálicas, con un rango de tamaños entre 30 y 120 nm.

Palabras claves: HRTEM, nanopartículas, caracterización, descomposición.

Nanomaterials Studied with High Energy Electrons: Two Case Studies

ABSTRACT

In the present work, two examples of the use of high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) in the characterization of nanoparticles are shown. In the first, gold nanoparticles (NPAu) were synthesized and characterized, starting from the reduction of $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with different reducing agents (NaBH_4 and citrate ions) stabilized with mercaptanthiol ligands of different chain length, also varying other synthesis parameters such as gold/stabilizer ratio: 1, 5, 15, 25, 75% (W/W); in order to determine the influence of some variables on the size and shape of the NPAu. The products obtained were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), Dynamic Light Scattering (DLS), Atomic Force Microscopy (AFM) and UV-visible Absorption spectroscopy. Using sodium borohydride as a reducing agent and 11-mercaptoundecanoic acid as stabilizing it was possible to control the particle size. In the second case, Ni nanoparticles (NPNi) were generated from the direct thermal decomposition of the precursor, using $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as starting compound. The reactivity of the synthesized Ni nanoparticles was evaluated using them directly as catalysts in the thermocatalytic decomposition of methane in a thermobalance. The HRTEM characterization was performed in a 200 kV MET. The thermal decomposition of the nickel acetate used functioned as a simple and clean method to synthesize metallic nickel nanoparticles, with a range of sizes between 30 and 120 nm.

Keywords: HRTEM, nanoparticles, characterization, decomposition.

INTRODUCCIÓN

Caracterizar un material requiere el uso de diferentes técnicas que se complementan entre sí, en el área de Ciencia de los Materiales, algunas de las más conocidas

son, por ejemplo: DRX, FTIR, DSC, RMN y ME, entre otras. Son bien conocidas las extraordinarias propiedades que presentan las nanopartículas, y que difieren marcadamente del comportamiento del material másico.

En general, las propiedades (eléctricas, ópticas, química, mecánicas, magnéticas, entre otras) de las nanopartículas pueden ser selectivamente controladas por el tamaño, morfología y composición de las mismas. Se pueden considerar dos vías de obtención de nanopartículas metálicas: (a) los métodos físicos, basados en la subdivisión mecánica de agregados metálicos, tales como, la deposición física y química de vapores metálicos, la ablación láser y la molienda mecánica, entre otros; y (b) los métodos químicos, que consisten en la nucleación y crecimiento de átomos metálicos a partir de la reducción o descomposición térmica de sales, la sonoquímica, y la reducción electroquímica, entre otros métodos [1,2].

Otro aspecto importante a considerar, durante la preparación y manipulación de los coloides metálicos, es su estabilización para así preservar su estado finamente disperso. Existen diversos métodos que permiten mantener las partículas coloidales estables en el tiempo, entre ellos, los más utilizados son: la estabilización electrostática y la estabilización estérica [2,3].

En este trabajo se presentarán dos ejemplos para mostrar algunas de las bondades de la Microscopía Electrónica en general y, en particular, la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM). Se presentarán resultados obtenidos en la síntesis de nanopartículas de Au (NPAu), nanopartículas de Ni (NPNi) y nanotubos de carbono (NTC).

MATERIALES Y MÉTODOS

Primer Caso de Estudio.

En el primer caso de estudio, se presentarán resultados de la síntesis y caracterización de nanopartículas de oro (NPAu), obtenidas a partir de la reducción del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con diferentes agentes reductores (NaBH_4 e iones citratos), y estabilizadas con ligandos mercaptanotioles de diferente longitud de cadena: ácido 3-mercaptopropanóico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$), y ácido 11-mercaptoundecanóico ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$); variándose, además, otros parámetros de síntesis, tales como la relación

oro/estabilizante: 1, 5, 15, 25, 75% (P/P); con el objetivo de determinar la influencia de algunas variables en el tamaño y forma de las NPAu. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, Dispersión Dinámica de Luz (DLS), Microscopía de Fuerza atómica (MFA) y espectroscopía de Absorción UV-visible [4].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primer Caso de Estudio.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de algunos resultados obtenidos para las muestras preparadas a partir del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, utilizando como agente reductor iones citratos, y el ácido 3-mercaptopropanóico como estabilizante, variando la relación Au/estabilizante: 1, 5, 15, 25, 75 % (P/P), a temperatura de reflujo.

Tal y como se observa en la Tabla 1, para las condiciones 1 y 5% (P/P) de síntesis, no se observó la señal correspondiente a la banda de resonancia de plasmones en espectroscopía UV-visible, ni la señal de emisión de fluorescencia, lo cual podría atribuirse a la baja concentración de nanopartículas generadas en estas dos condiciones de síntesis, en las cuales el oro se encuentra en una relación mucho menor que el estabilizante, lo que probablemente favorezca la formación del complejo entre el oro y el mercaptotiol con respecto a la reducción y formación de las nanopartículas, debido a la gran capacidad coordinativa del mercaptotiol con átomos e iones de oro.

Por otra parte, los resultados obtenidos tanto por DLS como por MFA no mostraron que haya una tendencia del tamaño de partícula al variar la relación oro/estabilizante. Los tamaños de partículas determinados mediante MFA son menores a 10 nm, a excepción de la muestra con relación 5%, en su estudio por esta técnica no se logró conseguir una zona donde las nanopartículas se encontrarán aisladas, en su lugar, se evidenciaron pequeños aglomerados de las misma. Sin embargo, al hacer una comparación entre estas dos técnicas, se nota

que los tamaños obtenidos por DLS son mayores a los conseguidos por MFA, excepto para la muestra con Au/estabilizante 5%. Esta diferencia se puede atribuir a que la técnica de DLS, no depende sólo del tamaño del núcleo de la partícula, sino también, del grado de aglomeración, como lo refieren Boyd y colaboradores [5]. La Fig. 1 corresponde a la muestra sintetizada con 25 % (P/P) Au/estabilizante, agente reductor iones citratos a

temperatura de reflujo. La Fig. 1a es una imagen de campo claro en la que pueden verse formas cuadradas correspondientes a cristales cúbicos de oro, mientras que la Fig. 1b es una imagen de HRTEM que muestra familias de planos (002) del Au, cuyo distanciamiento interplanar es 0,2039 nm. En la misma imagen se muestran NP Au, encerradas en círculos negros, en las cuales se observan círculos blancos que corresponden a átomos del metal.

Tabla 1. Muestras preparadas a partir del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, agente reductor iones citratos. Temperatura de reflujo. Ácido 3-mercaptopropanóico como estabilizante.

% Au/Estabilizante (P/P)	Absorción UV-visible (nm)	Tamaño Promedio DLS $\pm 0,2$ (nm)	Tamaño Promedio MFA $\pm 0,4$ (nm)
1	Sin señal	24,4	6,5
5	Sin señal	15,1	38
15	678	21,4	1,2
25	565	7,2	4,4
75	556	10,3	7,6

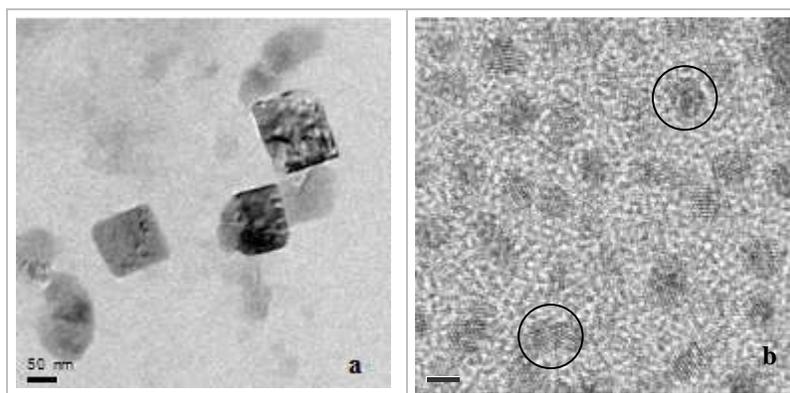


Fig. 1. Imágenes de MET de la muestra sintetizada con 25 % Metal/(C₃H₆O₂S) (P/P), agente reductor iones citratos a temperatura de reflujo. a) Imagen de campo claro, b) Imagen de HRTEM.

En la Tabla 2 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para las muestras preparadas a partir del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ utilizando como agente reductor iones citratos y utilizando las relaciones oro/estabilizante: 1, 5, 15, 25, 75% (P/P) a temperatura de reflujo y como estabilizante el ácido 11-mercaptopundecanóico. Con relación a las señales de Absorción UV-visible vale el mismo argumento indicado para la serie anterior con relación a la baja concentración de nanopartículas

generadas en las condiciones de síntesis 1 y 5% (P/P) Au/estabilizante. De igual manera que en el caso anterior, los resultados obtenidos tanto por DLS como por MFA no mostraron una tendencia del tamaño de partícula al variar la relación oro/estabilizante. La Fig. 2 presenta imágenes de transmisión correspondientes a la misma muestra, en la Fig. 2a se observan varios cristales de oro, con un tamaño promedio de $2,4 \pm 0,5$ nm encontrándose cristales de geometría cuboctaédrica como los mostrado en la Fig. 2b.

Tabla 2. Muestras preparadas a partir del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, agente reductor iones citratos. Temperatura de reflujo. Estabilizante el ácido 11-mercaptoundecanóico.

% (P/P)	Absorción UV-visible (nm)	Tamaño Promedio DLS $\pm 0,2$ (nm)	Tamaño Promedio MFA $\pm 0,4$ (nm)
1	Sin señal	12,86	5,3
5	Sin señal	21,00	1,2
15	531	7,2	14,3
25	560	26,0	1,5
75	535	4,72	7,5

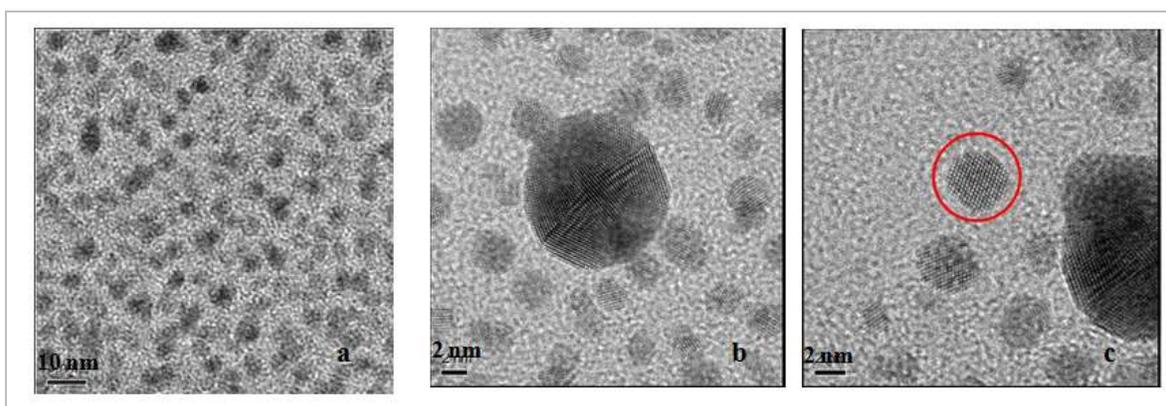


Fig 2. Imágenes de MET para la muestra sintetizada con 75 % Metal/ $(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S})$ (P/P), agente reductor iones citratos a temperatura de reflujo. a) Imagen de campo claro, b y c) Imágenes de HRTEM.

Con relación a los resultados de absorción y emisión de fluorescencia UV-visible obtenidos para ambas series, se puede decir que, en general, la absorción del plasmón superficial de las nanopartículas, cambia a una longitud de onda mayor, con el aumento del tamaño de la partícula, según algunos autores [6]. Otros autores proponen, además, que la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales de las nanopartículas de oro, no sólo depende del tamaño de partícula, sino también de la forma, propiedades dieléctricas, morfología de los agregados, modificación de la superficie, entre otros parámetros [7]. Finalmente, en la Tabla 3 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para las muestras preparadas a partir del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, utilizando como agente reductor NaBH_4 y utilizando las relaciones Au/estabilizante: 1, 5, 15, 25, 75 % (P/P), a temperatura ambiente, y como estabilizante, el ácido 11-mercaptoundecanóico. El tamaño promedio de partícula se obtuvo por medio de las

técnicas de MET, MFA y DLS. Al observar los resultados obtenidos por MET y DLS, los mismos indican una tendencia de aumento del tamaño de partículas, al aumentar la relación Au/estabilizante, lo cual se puede interpretar como que, el método de síntesis realizando la reducción con NaBH_4 , permite controlar el tamaño de partícula, aun considerando que los tamaños conseguidos por DLS son, por lo menos, 10 veces mayores, que los determinados por MET. En cuanto a los tamaños mediante MFA, se puede observar que los resultados no muestran una dependencia del tamaño de partícula con el contenido de oro. La Fig. 3 muestra NPAu sintetizadas con NaBH_4 y ácido 11-mercaptoundecanóico, a 25 y 75% Au/estabilizante (P/P). En las Figs. 3a y 3b se muestran diferentes morfologías presentes para 25%, tales como tipo rodillo y formas no definidas; para las NPAu de 75%, en las Figs. 3c y 3d, además de estas morfologías, existen numerosas partículas con geometría cubo-octaédrica

Tabla 3. Muestras preparadas a partir del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, agente reductor NaBH_4 . Temperatura ambiente. Estabilizante ácido 11-mercaptoundecanóico.

% (P/P)	Absorción UV-visible (nm)	Tamaño Promedio DLS $\pm 0,2$ (nm)	Tamaño Promedio MFA $\pm 0,4$ (nm)	Tamaño Promedio MET $\pm 0,4$ (nm)
5	Sin señal	19,56	35,2	1,9
15	525	22,4	63,4	2,1
25	536	32,8	6,8	3,0
75	550	84,1	20,8	4,0

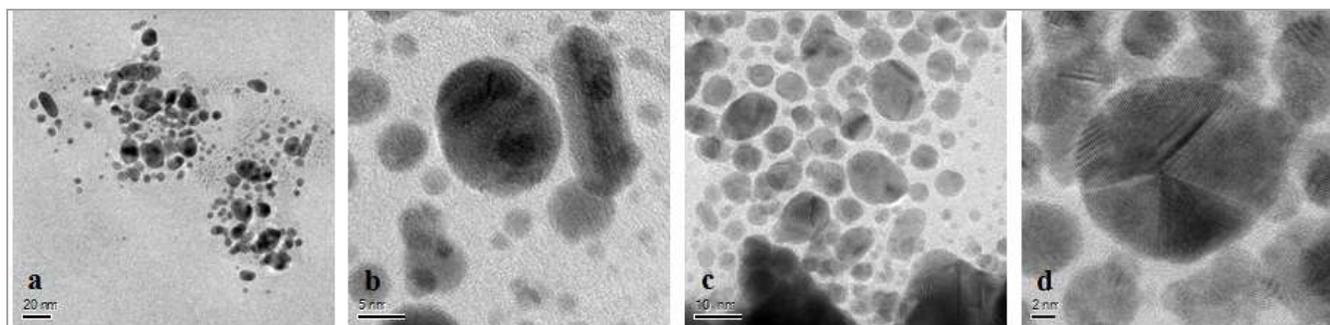


Fig. 3. Imágenes de MET para las muestras sintetizadas con NaBH_4 como agente reductor, temperatura ambiente, a diferentes % Metal/ $(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S})$. (a, b) 25% Au/ $(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S})$ (P/P); (c, d) 75% Au/ $(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S})$ (P/P).

CONCLUSIONES

Primer Caso de Estudio.

Las condiciones de síntesis utilizadas permitieron obtener nanopartículas de oro estabilizadas con el ácido 3-mercaptopropiónico y el ácido 11-mercaptoundecanóico. Empleando el citrato como agente reductor, no se logró controlar el tamaño de partícula, aún variando el agente estabilizante y la temperatura de reacción. Utilizando como agente reductor el borohidruro de sodio, a temperatura ambiente, se obtuvieron nanopartículas de oro con las relaciones Au/estabilizante (5, 15, 25 y 75%), lográndose controlar el tamaño de partícula con el ácido 11-mercaptoundecanóico como agente estabilizante. Se obtuvieron partículas con simetría cúbica, cuboctaédrica, rodillo y formas irregulares.

MATERIALES Y MÉTODOS

Segundo Caso de Estudio.

En el segundo ejemplo a tratar, se prepararon nanopartículas de Ni (NPNi) a partir de la descomposición

térmica directa del precursor, empleando acetato de níquel tetrahidratado como compuesto de partida. Se evaluó la reactividad de las nanopartículas de Ni sintetizadas, empleándolas directamente como catalizadores en la descomposición termocatalítica de metano, para la cual se proponen las reacciones (1), (2) y (3) [8, 9].

Etapa 1



Etapa 2



Etapa 3



La descomposición térmica de la sal precursora se realizó en una termobalanza empleando una rampa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar finalmente los 400°C y empleando un flujo total de $50\text{ ml}/\text{min}$ de una mezcla de Ar y CH_4 . Se empleó como sal precursora acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Para evaluar la reactividad de nanopartículas de Ni, los estudios se realizaron en la misma termobalanza empleada

en la síntesis de nanopartículas, acoplada a un espectrómetro de masas cuadrupolar, empleando diferentes concentraciones de CH_4 y Ar en el sistema, en un rango de temperaturas entre 25°C y 930°C [8, 9]. La caracterización por microscopía electrónica de transmisión se realizó en un MET de 200 kV, las muestras se dispersaron en una solución de etanol/agua al 40% sobre rejillas de cobre cubiertas con colodión-carbón.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Segundo Caso de Estudio.

En la Fig. 4 se muestran las micrografías de los sólidos obtenidos mediante la descomposición térmica del acetato de níquel en atmósfera de Ar y CH_4 respectivamente, a 400°C y rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. El carácter cristalino de las partículas fue evidenciado por difracción

de electrones, (patrones insertados en las imágenes 4a y 4b). Los patrones de difracción en forma de anillos indican la naturaleza policristalina de los agregados, sugiriendo que las nanopartículas de Ni obtenidas podrían estar conformadas por la agrupación de cristales más pequeños.

En la Fig. 4b, se observa la aparición de algunos nanotubos de carbono de poca longitud (encerrados en los recuadros), una imagen ampliada de los mismos se muestra en la Fig. 4c, durante el tratamiento térmico en atmósfera de 100% metano a 400°C , lo cual nos indica que hay partículas de Níquel que muestran una incipiente reactividad a temperaturas relativamente bajas en comparación a las reportadas en la literatura para reacciones de craqueo de hidrocarburos en presencia de níquel [10].

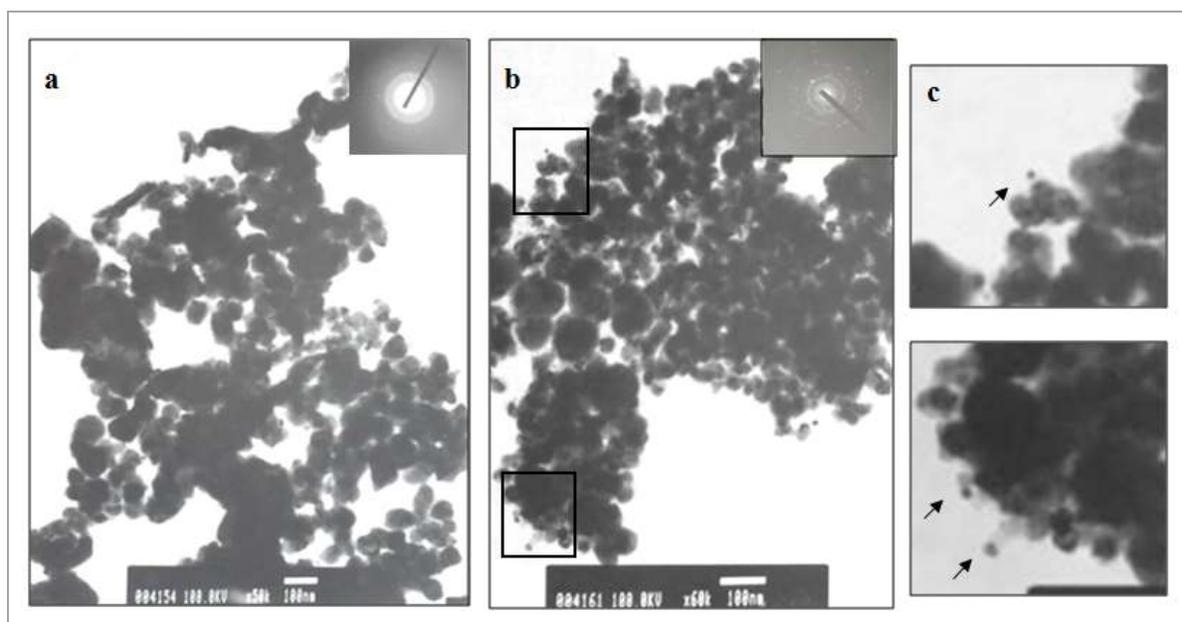


Fig. 4. Partículas de Ni metálico obtenidas en atmósfera de Ar (a) y CH_4 (b).

Los termogramas obtenidos durante la reacción de craqueo de CH_4 , a diferentes concentraciones del mismo en las mezclas con argón se muestran en la Fig. 5. En todas las experiencias se utilizó el flujo total de aproximadamente $73\text{ ml}/\text{min}$, a presión atmosférica y con una rampa de calentamiento fija de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Se puede

observar que en el rango de temperaturas comprendido entre 25 y 400°C se superponen de manera reproducible las tres etapas de descomposición del acetato de níquel tetrahidratado en atmósfera inerte para dar níquel metálico.

Entre 400 y 600 °C se nota claramente un incremento exponencial en el peso de la muestra, producto de la rápida deposición de carbono debido al craqueo catalítico de metano. Posteriormente, se observa que entre 600 y

650 °C se establece un régimen de peso constante para todos los casos, que indica que la reacción catalítica se ha detenido [10].

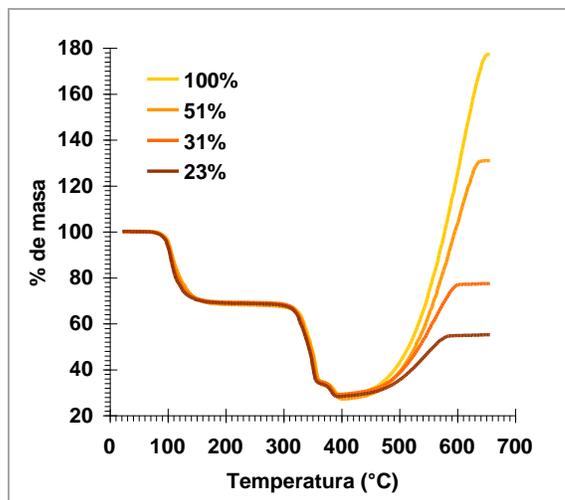


Fig. 5. Termogramas obtenidos durante el craqueo de metano a diferentes concentraciones de CH₄.

En la Fig. 6 se muestran imágenes de las estructuras de carbono, obtenidas a partir del craqueo catalítico de metano, para diferentes relaciones CH₄/Ar (P/P) en el flujo total de reacción en la descomposición térmica del Ni(CH₃COO)₂·4H₂O. En las mismas, se puede observar nanoestructuras de carbono como productos obtenidos en estas reacciones.

Los diámetros medidos tienen tamaños comprendidos entre los 10 y los 140 nm, por lo que pueden clasificarse como nanotubos de pared múltiple [11]. Las zonas más oscuras que se exhiben en las imágenes, corresponden a nanopartículas de Ni (NPNi), determinadas por microscopía electrónica de alta resolución y análisis mediante EDS.

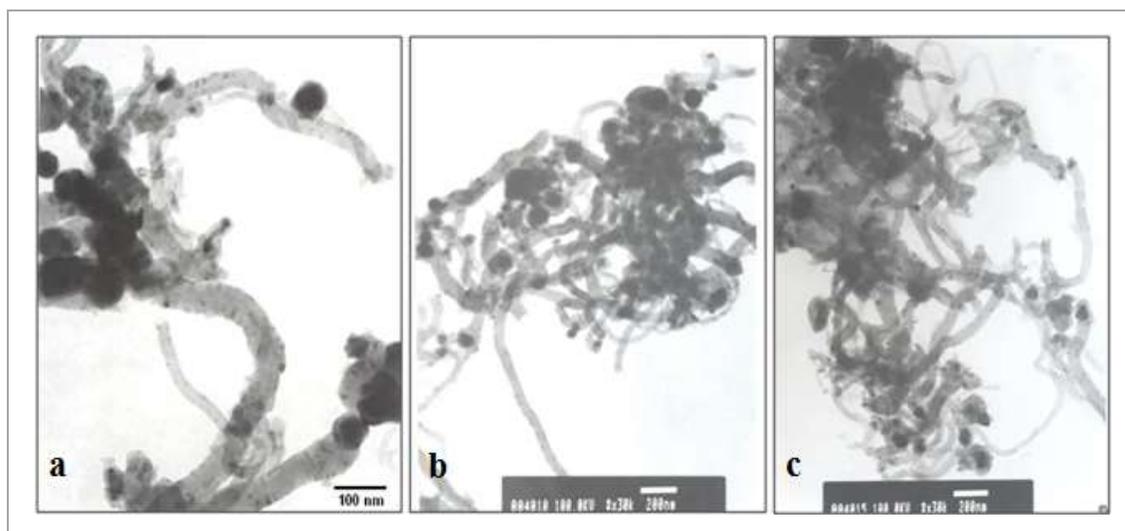


Fig. 6. Imágenes por MET de NTC, obtenidas en el craqueo catalítico de CH₄, empleando diferentes relaciones CH₄/Ar. a) 23% CH₄; b) 31% CH₄; c) 50% CH₄.

Un estudio más detallado de los NTC, se realizó por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), y se muestra en la Fig. 7. Para ello, se escogió el sólido obtenido en el craqueo catalítico de metano empleando un 50% P/P de CH₄. En la Fig. 7^a, la zona más oscura corresponde a una nanopartícula de Ni localizada en la punta de un nanotubo de carbono. Se pueden apreciar las capas de grafeno que conforman la estructura,

cuya separación interplanar, tanto alrededor de la partícula metálica, como en el inicio de la sección tubular, corresponden al plano (002) de grafito ($d = 0,344$ nm). En la Fig. 7b, es posible observar para la misma muestra, el espaciamiento interplanar de un cristal de níquel y las capas de grafeno. El espaciamiento medido fue 0,203 nm, lo cual corresponde a los planos cristalográficos (111) del Ni metálico.

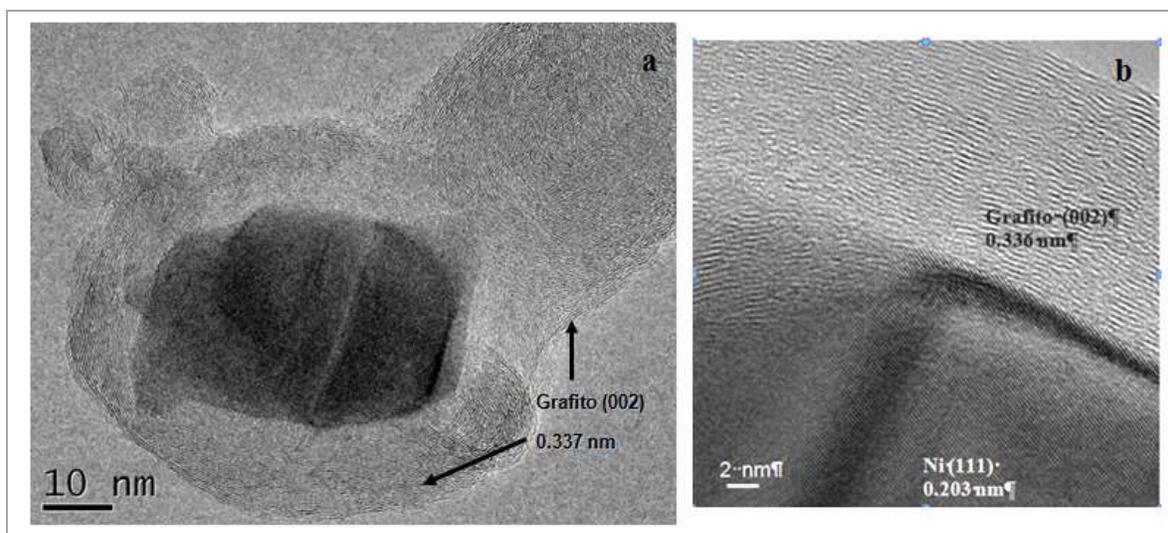


Fig. 7. Imagen de HRTEM de una partícula de Ni en la punta de un nanotubo.
a) Partícula de Ni localizada en la punta de un NTC; b) Detalle de una NPNi.

CONCLUSIONES

Segundo Caso de Estudio.

La descomposición térmica del acetato de níquel proporciona un método factible, sencillo y limpio para sintetizar nanopartículas de níquel metálicas, con un rango de tamaños entre 30 y 120 nm.

Las nanopartículas de níquel sintetizadas por métodos limpios como el de la descomposición térmica del precursor acetato, pudieran emplearse como modelos reales para investigar el craqueo catalítico de metano y eventualmente otros hidrocarburos.

El estudio de la reactividad de nanopartículas metálicas no soportadas proporciona un importante y atractivo alcance para la investigación de los aspectos centrales catalíticos de las reacciones de hidrocrackeo, evitando aspectos complejos asociados con los sistemas soportados.

REFERENCIAS

- [1] Schmid G. (1994) "*Clusters and Colloids: From Theory to Applications*" New York, VCH Publishers, pp. 558.
- [2] Baig N., Kammakam I., Falath W. (2021) "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges" *Mater. Adv.* 2:1821-1871.
- [3] Roucoux A., Schulz J., Patin H. (2002) "Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?" *Chemical Rev.* 102: 3757–3778.
- [4] Vela Z. (2014) "Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro". Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.

- [5] Boyd R., Pichaimuthu S., Cuenat A. (2011) "A New approach to inter-technique comparisons for nanoparticle size measurements; using atomic force microscopy, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 387:35-42.
- [6] Njoki P., Lim I., Mott D., Park H., Khan B., Mishra S. Sujakumar R., Luo J., Zhong Ch. J. (2007) "Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles" *J Phys Chem C*. 111:14664–14669.
- [7] Tréguer-Delapierre M., Majimel J., Mornet S., Duguet E., Ravaine S. (2008) "Synthesis of non-spherical gold nanoparticles" *Gold Bulletin* 41:195-207.
- [8] González I. (2010) "Caracterización y reactividad de sistemas metálicos nanoestructurados para la transformación catalítica de coques de petróleo e hidrocarburos pesados" Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.
- [9] De Jesús J., González I., Quevedo A., Puerta T. (2005) "Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: An integrated study by TGA, QMS and XPS techniques" *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228: 283-291.
- [10] De Jesús J.C., González I., García M., Urbina de Navarro C. (2008) "Preparation of nickel nanoparticles and their catalytic activity in the cracking of methane" *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces and Films* 26(4): 913-918.
- [11] Serp P., Corrias M., Kalck P. (2003) "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis" *Appl. Catal. A: General* 253(2):337–358.