

## 촉매 화학 기상 증착법의 제조 조건에 따른 탄소 나노튜브의 특성

김 현 진 · 이 임 렬†

단국대학교, 신소재공학

### Characteristics of Carbon Nanotube with Synthetic Conditions in Catalytic Chemical Vapor Deposition

Hyun Jin Kim and Rhim Youl Lee†

Dept. of New Materials Engr., Dankook University, Cheonan, 330-714

(2002년 3월 7일 받음, 2002년 6월 7일 최종수정본 받음)

**Abstract** Carbon nanotubes were synthesized at various conditions using Ni-catalytic thermal chemical vapor deposition method and their characteristic properties were investigated by SEM, TEM and Raman spectroscopy. Carbon nanotubes were formed on very fine Ni-catalytic particles. The carbon nanotubes synthesized by thermal decomposition of acetylene at 700°C had a coiled shape, while those synthesized at 850°C showed a curved and Y-shape having a bamboo-like morphology. It was found that the carbon nanotube was also made on the fine Ni-catalytic particles formed on the surface of 100~400nm sized large ones after pretreatment with NH<sub>3</sub>.

**Key words**: catalytic CVD, carbon nanotube, morphology

### 1. 서 론

탄소 나노튜브는 직경과 chirality 에 따라 반도체와 도체의 특성을 보유하고 있으며<sup>1)</sup>, 또한 독특한 물성 및 기계적 특성 등으로 향후 전계방출 소자, 수소저장 및 나노 디바이스 등에 다양하게 응용할 수 있는 신소재로서 이에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.<sup>2,3)</sup> 탄소 나노튜브를 성장하기 위하여는 아크 방전법, 레이저 승화법, 플라즈마나 열을 이용한 화학 기상 증착법등의 다양한 방법들이 사용되고 있으나<sup>4)</sup>, 촉매 금속을 이용한 열화학 기상 증착법(catalytic thermal chemical vapor deposition)은 대면적 기판에서의 성장이 용이하여 광범위하게 이용되고 있다.<sup>5)</sup>

촉매 금속을 이용한 열화학 기상 증착법으로 탄소 나노튜브를 합성키 위하여는 촉매 금속의 미세화<sup>6)</sup>, 합성 온도 및 분위기의 조절<sup>5)</sup>과 NH<sub>3</sub>에 의한 촉매 금속의 사전처리<sup>7)</sup> 등이 요구되고 있다. 한 예로 촉매 금속의 미세화를 위하여는 zeolite와 같은 다공성 기판에 금속성의 합금이나, 촉매 금속을 증착한 후 열처리에 의하여 20~80nm 크기로 미세화하고 있다. 미세화한 후 형성된 탄소 나노튜브의 모양은 직선, 곡선 및 나선형(helical) 등의 다양한 형태가 보고되고 있다.<sup>6,8)</sup> 이와 관련 직선형의 수직 배열된 나노튜브는 전계방출 소자로서의 관심이 되고 있으며<sup>9)</sup>, 나선형이나 코일(coil) 형태의 탄소 나노튜브는 나노기계 및 전기분야에 나노스프링(nanospring)이나 나노 솔레노이드(nanosolenoid) 등으로 이용될 수 있어 관심이 높다.<sup>10)</sup> 이와 같이 탄소 나노

튜브는 그 모양에 따라 다양한 응용성을 기대할 수 있으나 현재까지 탄소 나노튜브의 크기(직경, 길이)나 모양을 조절하기는 어려운 실정으로 향후 탄소 나노튜브의 응용성 제고를 위하여는 이를 해결할 필요가 있다. 열화학 기상 증착법으로 탄소 나노튜브를 제조하기 위하여는 반응성 기체로 acetylene<sup>11)</sup>, benzene<sup>12)</sup> 및 methane<sup>13)</sup> 등이 사용되고 있으나, acetylene(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)의 반응성이 크기 때문에<sup>14)</sup> 본 연구에서도 이를 사용하였다. 한편 탄소 나노튜브의 제조시 성장 분위기에 따라 합성된 탄소나노 튜브의 모양이 변화하고 있다.<sup>5)</sup> 수소 기체 분위기는 촉매 금속의 비활성화(deactivation)을 억제하고 탄소 성장 속도를 증가 시키는<sup>15)</sup> 점을 고려하여 본 연구에서는 수소 기체 분위기 하에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 열분해 조건에 따른 탄소나노 튜브의 모양 변화를 관찰하였다. 또한 문헌상의 보고에 의하면 촉매 금속을 NH<sub>3</sub>로 사전 처리할 시 촉매 금속 표면에는 아무런 변화가 없으나, 형성된 탄소 나노튜브는 구불구불한 형태에서 수직으로 배열된 직선형의 탄소 나노튜브가 형성한다고 알려지고 있는 바<sup>5,7)</sup> NH<sub>3</sub> 사전 처리에 의한 효과도 아울러 검토하였다.

### 2. 실험 방법

탄소 나노튜브 합성을 위한 기판으로는 연마된 석영 유리를 사용하였으며, D. C. magnetron sputter로 100Å 두께의 Ni 촉매 금속을 석영 유리에 증착하였다. 그 후 증착된 기판을 환원성 분위기(10%H<sub>2</sub>-90%Ar)하의 700°C~850°C의 온도에서 10분~2시간 동안 열처리하여 촉매 금

† E-mail: rhimlee@dankook.ac.kr

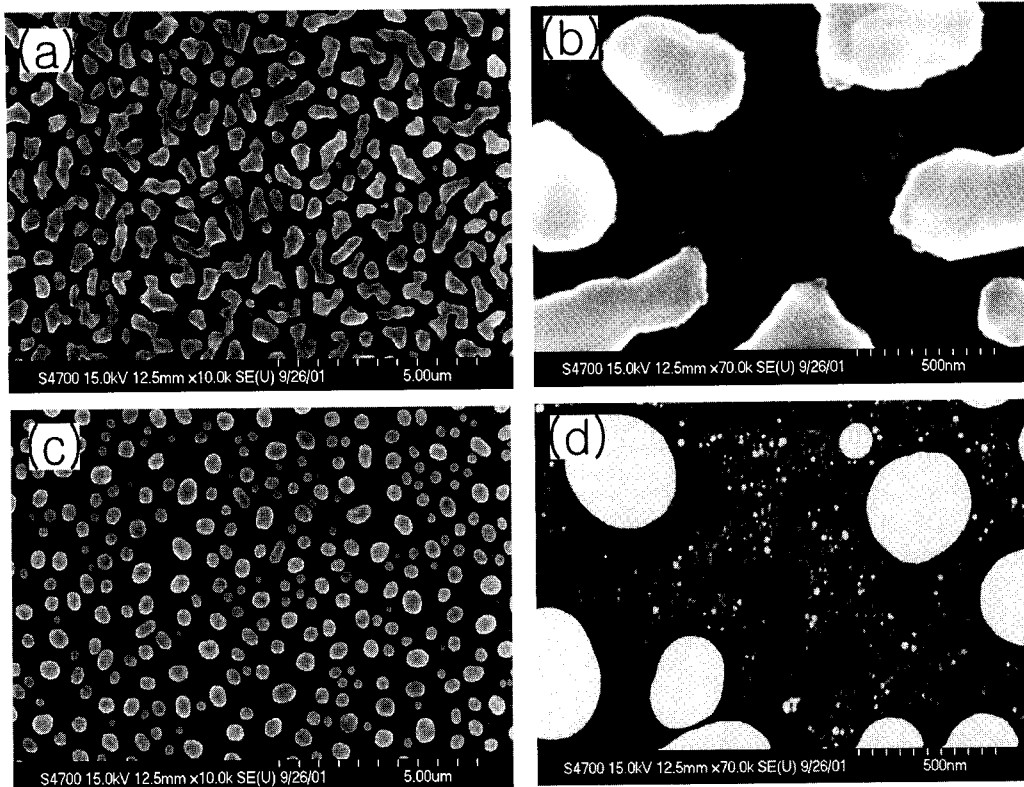


Fig. 1. SEM images of Ni particles after heat treatment at 700°C for 2 hr (a, b) and 850°C for 15 min (c, d). High magnification images of (b) and (d) show the very fine Ni-particles among the large ones.

속을 미세한 크기로 입자화 시켰다. 탄소 나노튜브의 합성은 직경 2인치의 석영관 전기로에서 5N 이상의 고순도  $C_2H_2$  (5~10 sccm/min)와  $H_2$  (100 sccm/min) 혼합기체의 열분해 반응에 의한 화학 기상 증착법으로 700°C~850°C의 온도에서 10~30분 동안 제조하였다.  $NH_3$  사전 처리에 따른 효과를 검토하기 위하여는 800°C에서 5분간 열처리하여 촉매 금속을 입자화한 후  $NH_3$  (40 sccm/min) 분위기 하에서 입자화된 촉매 금속을 2~3분간 동일 온도에서 추가 처리하였으며, 그후 상기 조건에서 탄소 나노튜브를 합성하였다. 성장시킨 탄소 나노튜브의 특성은 전자 방출 주사 전자 현미경 (Field Emission SEM, Hitach, S-4700), TEM (Carl Zeiss, EM 912) 및 Raman spectroscopy (Jasco, NR 1100)을 사용하여 탄소 나노튜브의 모양과 미세 구조를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

탄소 나노튜브의 형성을 위하여는 촉매 금속의 미세한 입자화가 요구되고 있다. Fig. 1은 석영 기판 위에 증착된 Ni 시편의 열처리 온도에 따른 형상 변화이다. Fig. 1(a)는 700°C에서 2시간 열처리한 시편으로 크기가 1µm 정도로 조대하고 불규칙한 형태의 입자들과 200~300nm 크기의 구형의 입자들이 혼재하고 있음을 보이고 있으며, 고배율 하에서 관찰한 Fig. 1(b)는 이들 조대한 입자 사이에도 크기가 매우 미세한 Ni 촉매의 입자들이 또한 형성되어 있음을 보여주고 있다. Fig. 1(c)는 850°C에서 15분 열처리한

사진으로 700°C에 비하여 입자 크기는 100~400nm 정도로 작고 모양은 구형화 되어 있으며, 고배율 하에서는 (Fig. 1(d)) 700°C의 경우와 유사하게 미세한 촉매 입자들이 이들 큰 입자들 사이에서 관찰되고 있다.

Fig. 2는 700°C에서 2시간 촉매 금속을 열처리한 후  $C_2H_2$ (10 vol%) -  $H_2$ 의 혼합 기체를 700°C에서 열분해하여 30분간 성장시킨 시편의 사진으로 코일 모양을 하고 있다. 이와같은 코일 형태의 나노튜브는 향후 나노스프링이나 나노 솔레노이드 등의 나노 디바이스로 이용될 수 있어 관심이 높다. 코일 형태의 탄소 나노튜브는 직선의 탄소나노튜브를 제조한 후에 외력을 가함으로써 탄소 나노튜브를 구부려 형성하거나, 탄소나노 튜브 합성시에 성장할 수 있다. 그러나 탄소 나노튜브의 합성시에 형성되는 코일 형태의 성장과정에 대하여는 잘 알려지고 있지는 않으나 촉매 금속의 결정면에 따른 탄소 나노튜브 성장의 비등방성 속도에 기인된다고 설명하고 있다.<sup>10)</sup> 또한 탄소 나노튜브의 성장시 육각형 (hexagon)으로 구성된 탄소막에 5각형 (pentagon)이나 7각형 (heptagon)의 결합쌍의 도입으로 직선의 탄소 나노튜브가 0~36°로 twist 될 수<sup>16)</sup> 있는 점을 고려할 시 Fig. 2에서 관찰된 코일형의 탄소 나노튜브는 상당량의 5각형이나 7각형등의 결합의 도입으로 형성될 수도 있다. 코일 형태의 탄소 나노튜브는 직경과 피치 (pitch) 간 간격으로 규정하고 있다. Fig. 2(b)는 코일 형태를 한 Fig. 2(a)의 일부를 확대한 사진으로 피치간 거리가 특정 탄소 나노튜브의 한 방향에서는 일정하나 각 방향(A~D)에 따라 피

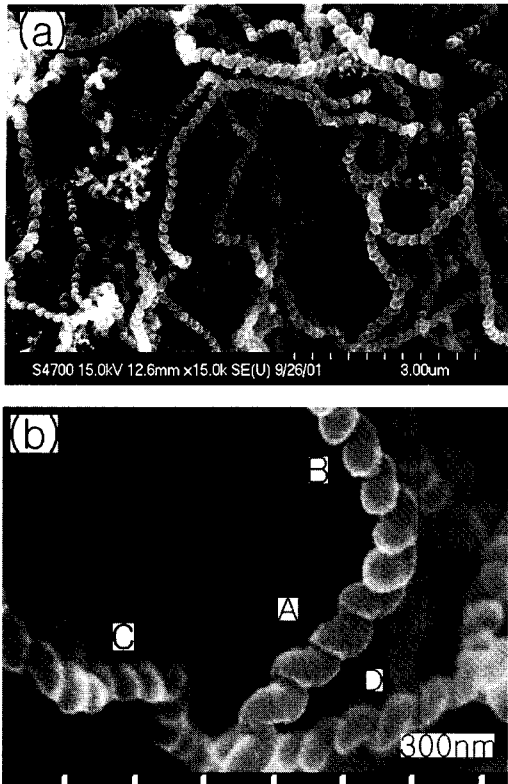


Fig. 2. SEM images of coiled-shape carbon nanotubes synthesized at 700°C: lower(a) and higher(b) magnifications. A constant pitch along a special one direction is seen in the higher magnification image.

치간 거리가 90~170nm로 변화하고 있음을 알 수 있으며, 직경은 190nm 이하 이었다. 이와같은 결과는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 혼합기체의 열분해로 형성된 탄소나노 튜브를 AFM으로 관찰한 코일 직경 167nm, 피치간 거리 125nm와 비교할 시 유사한 결과이다.<sup>10)</sup>

Fig. 3(a)는 850°C에서 15분간 촉매 금속을 입자화한 후, 850°C에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(10%) -H<sub>2</sub>의 혼합기체를 10분 동안 열분해하여 제조한 시편의 SEM 사진이다. 형성된 탄소 나노튜브의 모양은 구불구불한 형태를 하고 있으며, 탄소 나노튜브의 형성 부위는 조대한 Ni 촉매입자 위에서는 형성되지 않고 조대한 입자들 사이에서 주로 형성되고 있다. 이는 열처리후 조대한 구형 입자들 사이에서 형성되고 있는 미세한 크기의 Ni 입자들이 (Fig. 1(d) 참조) 탄소 나노튜브 형성에 기여함을 알 수 있다. 탄소 나노튜브 형성에 요하는 미세한 Ni 촉매 입자들의 수가 많고 상호 간격이 충분히 작으면 탄소 나노튜브는 수직으로 성장되나, 본 시편에서는 미세한 Ni 촉매 입자들의 수가 작고 상호 간격이 넓어 탄소 나노튜브의 성장시 상호 간섭을 받지 않아 구불구불한 모양을 하고 있다. Fig. 3(b)는 동 조건에서 성장된 탄소 나노튜브에 대한 TEM 사진으로 내부가 비어있는 탄소 나노튜브임을 보여주고 있으며, 탄소 나노튜브는 Y자 모양으로 가지를 치고 있는 schwarzon 구조를 하고 있다. Y자 모양의 탄소 나노튜브의 형성에 관하여는 탄소튜브에 존재하는 결합으로 설명되고 있다.<sup>17)</sup> 탄소 나노튜브의 접합

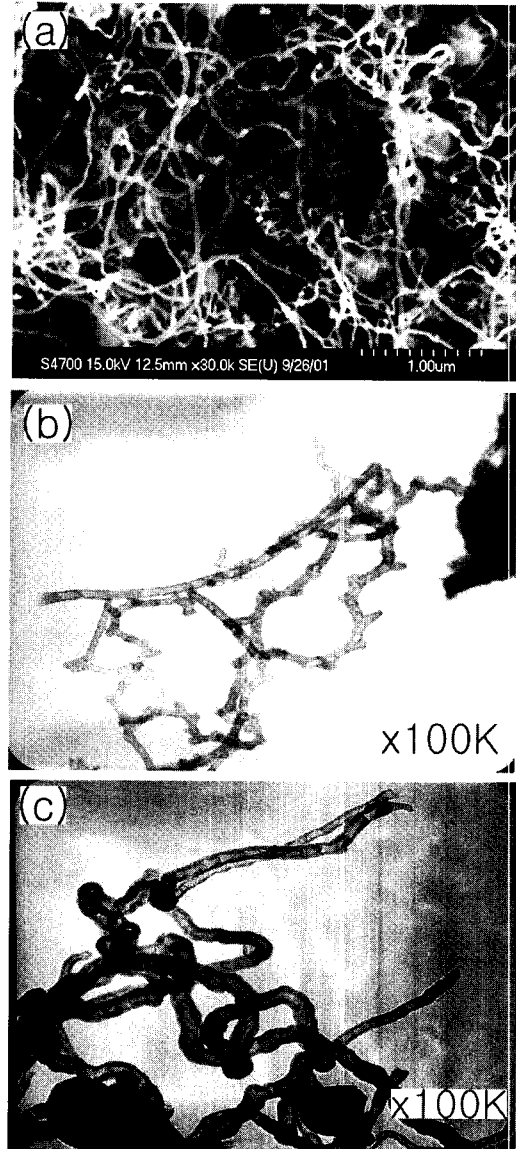


Fig. 3. The morphology of carbon nanotubes synthesized at 850°C: SEM image for curved shape(a) and TEM micrographs showing the Y-type branching carbon nanotubes (b) and bamboo-shaped carbon nanotube(c).

(junction) 부분에서는 정류(rectification) 작용이 있다는 것이 확인된 바 있는 바<sup>18)</sup>, 세 부분에서 접합이 된 Y형의 탄소 나노튜브는 향후 보다 더 복잡한 전기 전도도 특성을 보여 줄것으로 기대되고 있다. 또한 탄소 튜브 내부에는 마디가 생성되어 있는 대나무(bamboo)와 같은 형태의<sup>19)</sup> 내부 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 대나무 형태의 탄소 나노튜브는 수소저장 및 전기화학적 capacitor 등에 응용성이 기대되고 있다.<sup>20)</sup> 이와같은 대나무 구조는 Ni 촉매를 10% 질산 용액에서 10초간 에칭한 후 850°C에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(10%)를 사용하여 10분간 성장시킨 시편의 TEM 사진인 Fig. 3(c)에서 더욱 명확히 관찰되고 있다. 성장된 탄소 나노튜브의 직경은 조건에 따라 20~40nm (Fig. 3(b))와 60~80nm (Fig. 3(c))이었던 바, Ni 코팅 후 열처리나 에칭으로 탄소 나노튜브 성장에 요구되고 있는 20~80nm 크기의 미세한 촉매 입자들이 형성되었음을 알 수 있다.

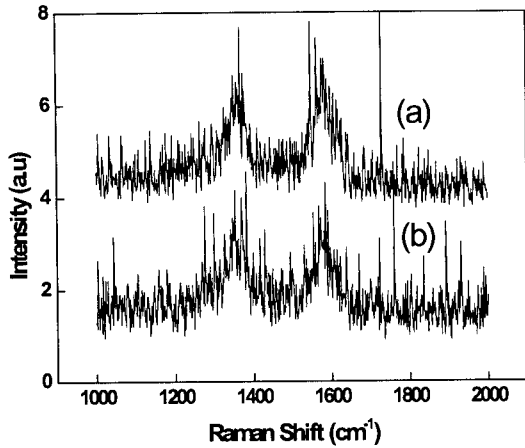


Fig. 4. The Raman spectra for carbon nanotubes fabricated at 700°C (a) and 850°C (b).

Fig. 4는 탄소 나노튜브에 대한 Raman 분석 결과이다. Fig. 4 (a)는 700°C에서 2시간 Ni 촉매 금속을 열처리한 후 700°C에서 30분 성장시킨 시편에 대한 Raman 분석이며, Fig. 4 (b)는 촉매 금속을 850°C에서 15분 열처리한 후 850°C에서 15분간 성장시킨 시편의 Raman 결과이다. 시편 모두 1360cm<sup>-1</sup>(D라인) 및 1580cm<sup>-1</sup>(G 라인) 부근에서 강한 피크를 보이고 있는 탄소 나노튜브의 특성을 보이고 있다.<sup>19)</sup> 1360cm<sup>-1</sup>에서 보이는 피크는 탄소 나노튜브에 비정질 탄소나 결합들이 포함되어 있음을 나타내고 있는바 700°C에서 형성된 코일상의 나노튜브 (Fig. 2 참조) 나 850°C에서 성장된 bamboo 형태의 탄소 나노튜브 (Fig. 3 참조)의 결정성은 좋지 않음을 알 수 있다.

수직 배향된 탄소 나노튜브를 얻기 위하여는 통상 NH<sub>3</sub> 기체로 촉매 금속을 사전 처리하고 있다. NH<sub>3</sub> 기체의 역할은 전처리에 의한 금속의 에칭<sup>7, 21)</sup>, 질화물의 형성이나<sup>5)</sup> 반응층의 촉매 효과<sup>22)</sup> 등으로 알려져 있으나 명확치 않은 실정이다. Fig. 5 (a), (b)는 800°C에서 5분간 촉매 금속을 입자화한 후 NH<sub>3</sub> (40 sccm/min) 분위기 하에서 촉매 금속을 동일 온도에서 2분간 추가 열처리한 시편의 사진으로 NH<sub>3</sub>로 처리하지 않은 시편 (Fig. 1 (c), (d))과 유사한 형태의 입자화가 진행되었다. 그러나 NH<sub>3</sub>로 처리하지 않은 촉매 금속 입자는 평활한 표면인 반면 NH<sub>3</sub>로 추가 처리한 시편에서는 Fig. 5 (b)에서 보는 바와 같이 조대한 촉매 금속 표면에 미세한 크기의 입자가 형성되어 전반적으로 표면이 거칠게 됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 NH<sub>3</sub> 처리 유무에 따라 확연한 표면 변화가 없다는 보고와는<sup>7, 22)</sup> 상이한 결과이다. 그러나 Fig. 5 (b)에서 보는 바와 같이 NH<sub>3</sub> 기체 처리로 Ni 촉매입자 표면이 변화하고 있는 바 NH<sub>3</sub> 처리로 촉매 금속이 에칭됨을 알 수 있다.

NH<sub>3</sub>로 추가 처리한 시편을 800°C에서 10분동안 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>를 열분해하여 탄소 나노튜브를 형성한 것의 SEM 사진이 Fig. 5 (c)이다. 탄소 나노튜브는 이미 언급한 바와 같이 촉매 금속의 열처리로 생성된 조대한 Ni 입자 사이에 존재하는 미세한 크기의 Ni 촉매 금속 입자들에서 탄소 나노튜브가 성장하고 있는 것은 동일하다. 그러나 특이한 것은 NH<sub>3</sub>

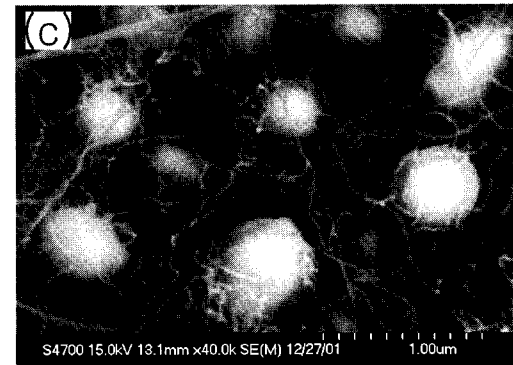
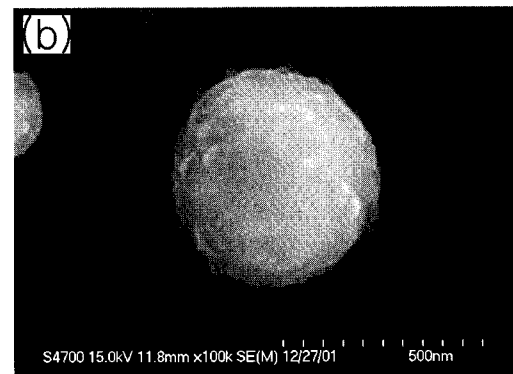
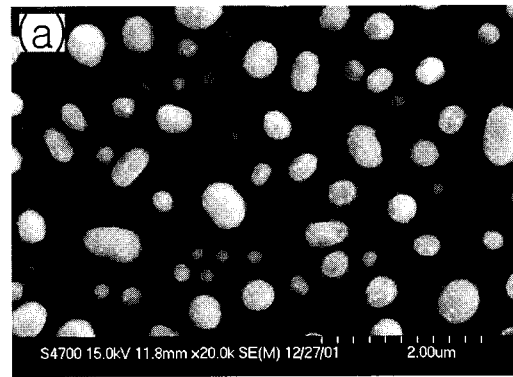


Fig. 5. SEM images of Ni particles treated with NH<sub>3</sub> at 800°C for 2 min before (a, b) and after (c) growth of carbon nanotubes. Fine particles formed on a large one are clearly seen in (b). Carbon nanotubes are grown from these fine particles.

처리하지 않은 시편에서는 탄소 나노튜브가 조대한 Ni 입자 표면에서는 형성되지 않고 있으나 (Fig. 3 (a) 참조), NH<sub>3</sub>로 처리한 시편에서는 보는바와 같이 조대한 Ni 입자 표면에서도 탄소 나노튜브가 성장함을 알 수 있다. 즉 Ni 촉매 금속을 NH<sub>3</sub>로 사전 처리하면 촉매 금속의 에칭 효과에 의하여 촉매 금속 표면에 추가로 형성된 미세한 크기의 입자가 탄소 나노튜브 형성에 요구되는 핵 형성 자리를 제공할 수 있어 이곳에서도 탄소 나노튜브가 성장됨을 보여주고 있다. 이와같이 NH<sub>3</sub> 처리로 촉매 입자위에 탄소 나노튜브 형성 자리수 (nucleation site)는 증가되나, 본 시편에서는 이미 언급한 바와 같이 열처리후 촉매 입자간의 간격이 커져 성장된 탄소 나노튜브의 모양은 직선 형태의 수직 배향보다는 구불구불한 형태의 탄소 나노튜브가 성장되었다.

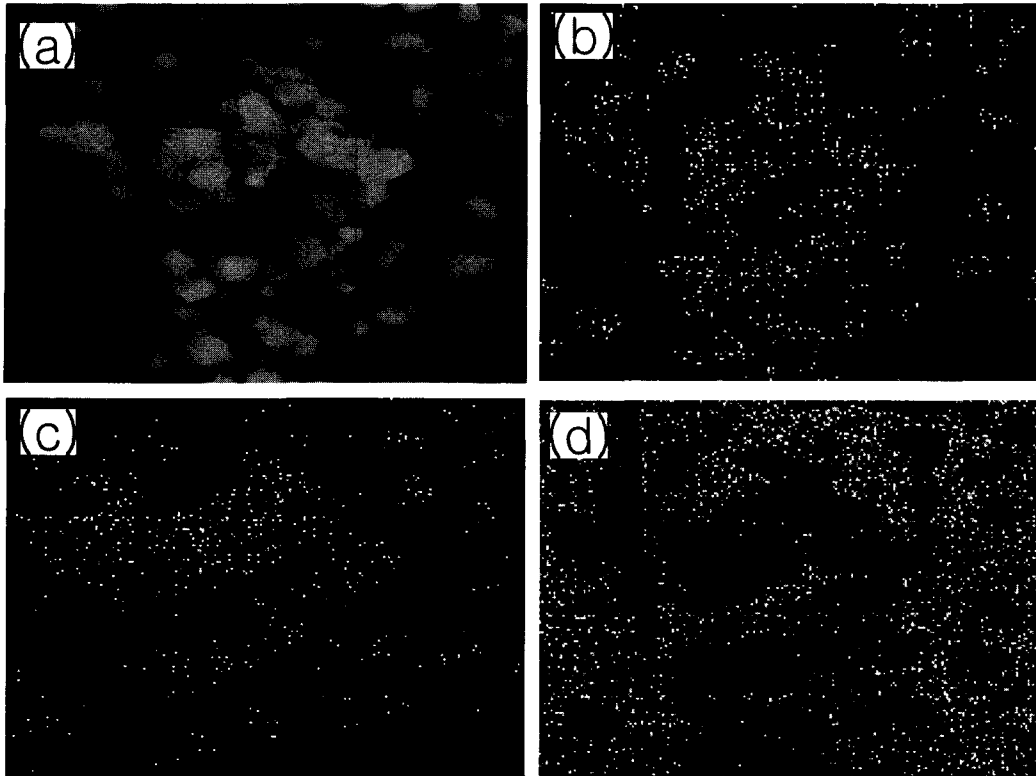


Fig. 6. SEM image(a) and element mappings of Ni(b), C(c) and Si(d) analyzed by EDS for carbon nanotubes grown at 800°C for 10 min on Ni particles which were pretreated with  $\text{NH}_3$  at 800°C for 3 min.

$\text{NH}_3$  처리 후 850°C에서 제조한 시편에서도 이와 동일한 결과를 관찰할 수 있었으며,  $\text{NH}_3$ 로 사전처리한 후 성장시킨 탄소 나노튜브에 대한 Raman 분석 또한 Fig. 4와 유사함을 알 수 있었다.

Fig. 6은  $\text{NH}_3$ 로 Ni 촉매 금속 입자를 3분간 사전 처리한 후 800°C에서 10분동안 성장된 탄소 나노튜브의 사진과 이에 대한 EDS로 분석한 원소 mapping으로 그림의 (b), (c), (d)는 각각 Ni, C 및 Si 원소에 대한 결과이다. 원소 mapping을 영상의 사진과 비교하여 보면 구형의 촉매입자에서는 Ni과 C 성분 모두가 관찰되고 있으며 그 이외의 부분에서는 기판 석영 유리의 주성분인 Si 성분이 관찰됨을 알 수 있다. Ni 촉매 금속인 구형 입자에서 Ni (Fig. 6(b)) 이외에 C 성분 (Fig. 6(c))이 보이는 것은  $\text{C}_2\text{H}_2$  분해로 발생되는 비정질 탄소가 촉매 입자 표면에 형성되었기 때문이다. 또한 Fig. 6(a)의 사진에서 구형 입자 외각 부분의 명암이 내부에 비하여 차이지게 보이는 것도  $\text{C}_2\text{H}_2$  분해로 형성된 탄소층이 구형의 촉매 금속 표면에 형성된 것으로 보인다.  $\text{NH}_3$ 의 에칭 효과로 촉매 금속 표면에 미세한 크기의 촉매입자들이 형성되나, 이들이 비정질 탄소층으로 덮여 오염되면 촉매금속의 역할을 상실하게 되어 탄소 나노튜브의 성장이 억제된다. Ni 촉매 금속 표면에서 탄소 성분이 Fig. 6(c)와 같이 보이는 것을 고려하면,  $\text{NH}_3$  처리로 조대한 Ni 금속 표면에 형성된 대부분의 미세한 촉매 입자들이 탄소 나노튜브 제조시 탄소로 오염되어 있음을

알 수 있다. 즉, 탄소로 덮여있지 않은 일부분에서만 촉매 역할을 하여 탄소 나노튜브가 성장되고 있음을 Fig. 6(a)이나 Fig. 5에서 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 촉매 화학 증착법으로 탄소 나노튜브를 제조하였으며 합성 조건에 따른 탄소나노튜브의 특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 알 수 있었다. 촉매 금속을 700~850°C의 온도에서 10분~2시간 동안 열처리하면 조대한 입자와 미세한 입자가 혼재된 상태로 되었으며, 탄소 나노튜브는 미세한 크기의 Ni 촉매 입자들에서 형성되었다. 암모니아로 사전 처리하면 Ni 금속 표면의 모양이 변화하고 있으며, 조대한 크기의 입자 표면에 추가로 형성된 미세한 크기의 촉매 입자 형성으로 탄소 나노튜브가 이곳에서도 성장함을 알 수 있었다. 700°C에서 합성된 탄소 나노튜브는 피치간 거리가 특정 한방향에서는 일정하나 방향에 따라 피치간 거리가 90~170nm로 변화하고 있는 코일 형태의 탄소 나노튜브 이었다. 한편 850°C에서 제조한 탄소 나노튜브는 구불구불하고 Y자 형태를 하고 있으며, 대나무와 같은 미세 구조를 하고 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지역대학 우수과학자 지원연구(과제번호 R02-2000-00247) 지원으로 수행되었는 바, 이

에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992).
2. J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stockli, L. Forro and A. Chatelain, *Appl. Phys., A* **69**, 245 (1999).
3. C. Nutzenadel, A. Zuttel, D. Chartouni and L. Schlapbach, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 30 (1999).
4. Q. Zhang, S.F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, Rusil and H.B. Lu, *J. Phys. & Chem. of Solid*, **61**, 1179 (2000).
5. M. Jung, K.Y. Eun, J.K. Lee, Y.J. Baik, K.R. Lee and J. W. Park, *Diamond and Related Materials*, **10**, 1235 (2001).
6. M. Yadasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura and E. Ota, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(17), 2477 (1995).
7. C.J. Lee, J.H. Lee, S.Y. Kang and J. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 554 (2000).
8. K. Hermadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Siska and I. Kiricsi, *Appl. Catalysis, A* **199**, 245 (1999).
9. Y.C. Choi, Y.M. Shin, D.B. Bae, S.C. Lim, Y.H., Lee and B.S. Lee, *Diamond and Related Materials*, **10**, 1457 (2001).
10. P. Simonis, A. Volodin, E. Seynaeve, P. Lambin and C. V. Haesendonck, in *Science and Application of Nanotubes*, ed D. Tomaneck and R. J. Embody (Kluwer academic, New York, USA, 1999) p.83
11. N. He, Y. Kuang, Q. Dai, Y. Miao, A. Zhang, K. Song, Z. Lu and C. Yuan, *Mat. Sci. Engr., C* **8-9**, 151 (1999).
12. H.M. Cheng, F. Li, S. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun and M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(25), 3282 (1998).
13. L.C. Qin, D. Zhou, A.R. Krauss and D.M. Gruen, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(26), 3477 (1998).
14. K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Siska and I. Kiricsi, *Appl. Catalysis, A* **199**, 245 (2000).
15. M. Endo, *Chemtech*, **18**(9), 568 (1988).
16. P.M. Ajayan, in *Carbon Nanotubes*, ed T.W. Ebbesen (CRT, New York, USA, 1997) p.111
17. B. Gan, J. Ahn, Q. Zhang, S.F. Yoon, Rusil, Q.F. Huang, M.B. Yu and W.Z. Li, *Diamond and Related Materials*, **9**, 897 (2000).
18. P.G. Collins, A. Zettel, H. Bando, A. Thess and R.E. Smalley, *Science*, **278**, 100 (1997).
19. J. Chen, Y. Li, Y. Ma, Y. Qin and L. Chang, *Carbon*, **39**, 1467 (2001).
20. W.Z. Li, J.G. Wen and Z.F. Ren, *Appl. Phys. A* **74**, 397 (2002).
21. Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P.N. Provencio, *Science*, **282**, 1105 (1998).
22. S.Y. Hong, Y.S. Cho, G.S. Choi, D.J. Kim and H.J. kim, *Korean J. Materials Reseirch*, **11**(8), 697 (2001).