Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 13, No. 5, 2006

탄소나노튜브의 중저온에서의 화학적 합성

안중호* · 이상현 · 김용진[a] · 정형식[b]
안동대학교 신소재공학부, [a]한국기계연구원 분말재료연구센터
[b]아주대학교 재료공학과, 경기도 수원시

Synthesis of Carbon Nanotubes by Chemical Method at Warm Temperatures

Jung-Ho Ahn*, Sanghyun Lee, Yong Jin Kim[a] and Hyungsik Chung[b]
Andong National University, Dept. of Materials Engineering, Songchun-dong, Andong 760-749, Korea
[a]Korea Institute of Machinery and Materials, Center for Nanopowder Research, Sannam-dong, Changwon 641-101, Korea
[b]Ajou University, Dept. of Materials Engineering, Wonchun-dong, Suwon, Korea
(Received July 28, 2006; Accepted September 15, 2006)

Abstract Amorphous carbon nanotubes were synthesized by a reaction of benzene, ferrocene and Na mixture in a small autoclave at temperatures as low as 400°C. The resulting carbon nanotubes were short and straight, but their inner hole was filled with residual products. The addition of quartz to the reacting mixture considerably promoted the formation of carbon nanotubes. A careful examination of powder structure suggested that the nanotubes in this process were mainly formed by surface diffusion of carbon atoms at the surface of solid catalytic particles, not by VLS(vapor-liquid-solid) mechanism.

Keywords : Carbon nanotubes, Nanopowder, Amorphous materials, Chemical synthesis, Hydrothermal synthesis

1. 서 론

탄소나노튜브는 S. Ijima[1]에 의해 발견된 이래, 이 재료가 가질 것으로 예상되는 독특한 물리, 화학, 기계적 성질로 인해 많은 분야에 응용이 기대되고 있다. 지금까지 연구된 탄소나노튜브의 합성법으로는 레이저용발(溶發, ablation), 방전증발(electric arc evaporation), 촉매열분해화학증착(catalytic pyrolysis, chemical vapor deposition; CVD) 등 다양한 공정이 있다[2-10]. 그 중에서도 CVD법은 타 방법에 비해 양산이 가능하고 염가의 공정이라는 측면에서 관심을 끌고 있다. 그러나 이 공정은 레이저용발 등과 같은 공정에 비해서는 공정온도가 낮지만 600°C 이상의 온도, 통상 800~1000°C의 고온과 아세틸렌, 수소혼합가스 등과 같은 발화성 기체의 사용이 요구 되는 단점이 있다. 양산이 가능한 또 다른 염가공정으로는 열수(熱水, hydrothermal)공정을 이용한 합성법이 보고되고 있다. 예를 들면, M. Yoshimura[11,12] 등은 폴리에틸렌(PE) 혹은 에틸렌글리콜(EG)과 같은 탄소 유기화합물 혼합체를 700~800°C, 60~100 MPa의 열수조건에서 반응시켜 탄소나노튜브를 합성하였다. 이러한 열수공정에서는 통상적으로 수용액 혹은 증류수 등이 탄소화합물과 함께 혼합 혹은 용해되어 사용되고 있다. 그러나 열수공정의 온도는 CVD 공정 온도에 비해서는 다소 낮지만 여전히 높은 것이 보통이었다. 따라서 보다 낮은 온도와 간편한 방법을 이용한 탄소나노튜브의 합성법이 최근 몇 몇 연구자에 의해 연구되어 왔다. 그 결과 최근에는 W. Wang 등[13]이 폴리에틸렌글리콜(PEG)과

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-820-5648; E-mail : jhahn@andong.ac.kr]

NaOH의 혼합 수용액을 제조 후, 이것을 파 반응기(Parr reactor)[TM]를 사용하여 반응시켜 160°C의 낮은 온도에서도 탄소나노튜브를 합성하였다. 이들은 사용한 수용액의 NaOH의 농도가 중요하며, 낮은 농도에서는 탄소나노튜브가 생성되지 않았다고 보고하였다. 그러나 이에 대한 원인이나 이 공정에 의해 합성된 탄소나노튜브의 생성기구에 대해서는 밝혀지지 않았다.

본 연구에서는 위의 통상적 열수공정과는 달리 수용액이나 증류수를 사용하지 않고 중저온에서 보다 간편한 방법으로 탄소나노튜브를 합성할 수 있는지를 실험을 통해 검토하였다. 이를 위한 반응물질로는 순 금속 나트륨과 촉매물질로 훼로센(ferrocene, $Fe(C_5H_5)_2$), 그리고 탄소원인 벤젠(benzene)을 혼합체로 사용하였다. 또한 이러한 혼합체가 중저온에서의 반응을 통해 탄소나노튜브로 합성되는 생성기구에 대해서도 고찰하여 보았다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 반응용기는 스텐인레스강(STS 304)로 만든 외경 40 mm, 높이 70 mm의 소형 압력용기(autoclave)로, 용기 안쪽은 내경 30 mm, 깊이 42 mm로 약 30 ml의 내용적을 가지고 있다. 압력용기는 그라파이트로 특수 실링(sealing)을 하여 고온과

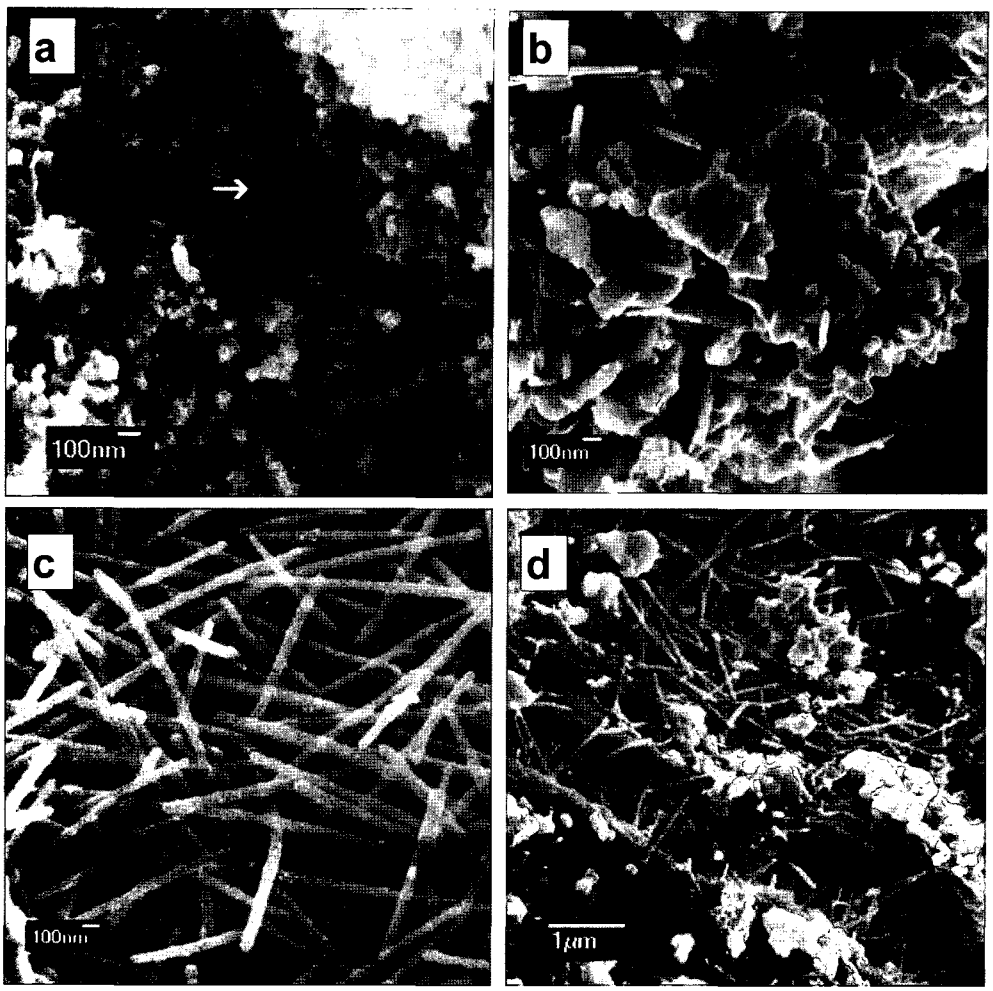

Fig. 1. FE-SEM morphology of products after reaction at different temperatures: (a) : 300°C for 48 h, and (b)~(d): 400°C for 24 h. In the case of (c) and (d) , a small piece of quartz was added to the reactants before reaction, while no addition in the case of (a) and (b).

고압에 견디도록 제작하였다. 실험은 앞서 먼저의 압력용기 내에 훼로센[Fe(C_5H_5)$_2$] 1g과 금속Na 1g을 벤젠(C_6H_6)과 함께 장입하였다. 훼로센은 융점과 끓는점이 각기 172~175°C 및 249°C로 고온에서 Fe, C 및 H로 분해되며 촉매(Fe) 및 탄소원으로 사용하였다. 벤젠의 장입량은 용기 내용적의 80%로 하였다. 벤젠은 탄소원으로, Na은 환원제로 사용하였다. 비교를 위하여 일부 실험에서는 쿼츠(quartz) 조각 수 g을 반응물과 함께 장입하였다. 반응물 장입 후 용기는 잘 밀봉한 후, 200, 300, 400°C에서 24, 48시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후 소형압력용기는 대기 중에서 냉각하여 안의 고체생성물을 회수하였다. 회수된 고체 반응생성물은 HNO_3(64~66%)용액에서 20분 동안 산세척을 거친 후 NaOH용액으로 중화를 시켰다. 중화된 용액은 증류수를 사용하여 기공 45 μm의 필터로 3회 반복 세척 및 여과하였다. 여과, 세척된 고형생성물은 상온, 대기 중에서 건조 후, 최종적으로 100°C에서 3시간 동안 건조시켰다. 반응생성물 중의 탄소나노튜브의 생성 유무 확인은 X-선회절조사(Rigaku D/max 200), 그리고 일반 주사 현미경으로 관찰이 어려우므로 전계방출형주사현미경(FE-SEM, Field-Emission Scanning Microscope; JSM-6700F)과 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope; JEM-2010)으로 조사하였다.

3. 실험결과

먼저, 200°C에서 반응시킨 실험의 결과, 튜브상의 생성물이 전혀 생성되지 않았다. 튜브형상은 반응시간을 24시간에서 48시간으로 증가하여도 생성되지 않았다. 한편, 반응온도를 300°C로 증가시킨 경우 24시간 후에는 필라멘트상이 형성되지 않았으나, 48시간 반응 후에는 매우 짧은 필라멘트상의 탄소나노튜브가 극소량이나마 생성되었다(그림 1a의 화살표). 이 온도에서는 쿼츠를 반응로에 함께 장입하여 반응 시킨 경우에도 마찬가지로 필라멘트상은 소량만이 형성되었다. 반면, 온도를 400°C로 증가 시키면 24 시간 후에도 필라멘트상은 뚜렷이 생성되기 시작하였다. 그림 1b는 400°C 반응 후의 FE-SEM 조직으로, 미반응 고형물 사이에 필라멘트상들이 형성되고 있음을 보여주고 있다. 특히 주목 할 점은 쿼츠를 반응물과 함께 장입하여 반응시킨 경우 필라멘트상의 생성이 뚜렷이 촉진되었다(그림 1c). 생성된 필라멘트상들의 길이는 1~2 mm으로 매우 짧으며, 특히 직경이 50~70 nm 전후로 비교적 균일한 편이었다. 필라멘트상들은 스테인레스 용기의 내벽에 주로 많이 형성 되었으며, 특히 그림 1d에서 보는 바와 같이 쿼츠의 파편이나 갈라진 틈 주변에서 더욱 뚜렷이 발달하였다. 그러나 사진에서와 같이 쿼츠를 사용한 경

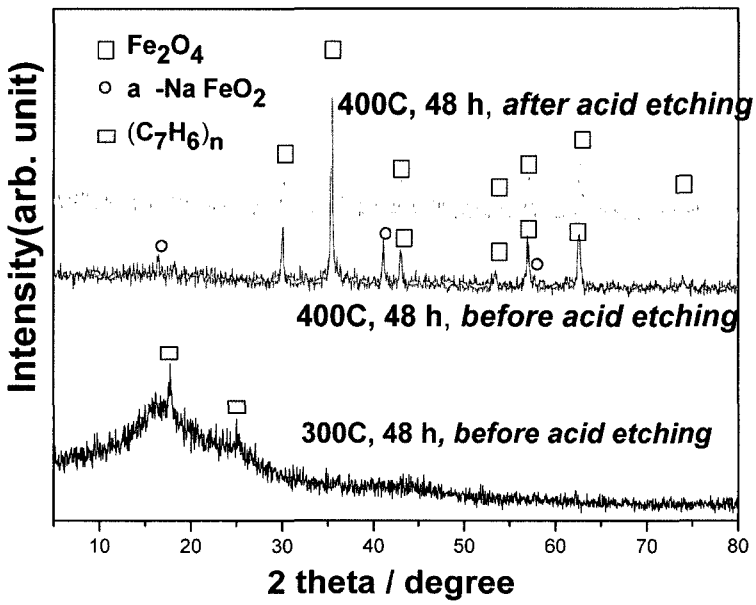

Fig. 2: XRD patterns of products after reaction at 300°C and 400°C for 48 h.

우에도 필라멘트상 이외의 반응생성물이 상당량 남아 있었다. X-선 회절 조사결과(그림 2) 필라멘트상이 형성되지 않았던 300°C 반응 후의 생성물은 폴리벤질[$(C7H6)_n$]이 주요 상이었고, 400°C 반응 후에 남아있던 반응생성물은 α-$NaFeO_2$와 Fe_2O_4상이었다. 반응생성물 중 Fe_2O_4는 산세척으로 제거되었으나, α-$NaFeO_2$는 잘 제거되지 않았음을 알 수 있다. 관찰된 필라멘트상은 아래 알아보는 바와 같이 탄소의 비정질튜브이었다.

생성된 필라멘트상이 탄소나노튜브인지를 확인하기 위해 투과전자현미경으로 조사하였으며 그 결과가 그림 3에 예시되어 있다. 본 실험과 별도로 CVD를 통해 제조한 탄소나노튜브의 경우에는 다중벽 구조를 뚜렷한 콘트라스트로 분명히 볼 수 있었으나, 사진에서와 같이 본 실험에서 합성한 시편의 경우는 비정질이기 때문에 이러한 탄소의 층상 결정조직을 볼 수 없었고, 회절 패턴도 비정질이었다. 다만 보다 고분해능에서는 비정질 내에 극히 일부 층상탄소조직의 흔적이 있어 결정화 초기 형태로 생각되나, 튜브의 축을 따라 배열된 단중 혹은 다중벽의 구조는 관찰되지 않았다.

또한 튜브들은 사진에서와 같이 내부가 고형물로 채워진 모습을 보여주었다. 튜브 내 남아있는 상은 회절조사로는 분석이 어려웠으나 EDS 조사결과 $Fe_{35}Na_5O_{60}$의 조성을 가지고 있었다. 튜브 내의 상은 그림 3b의 사진에서와 같이 튜브의 내벽과 대체로 오목한 형상을 이루는 것으로 보아, 반응 중 형상된 액상물질이 튜브와의 젖음(wetting)을 통해 모세관응축(capillary condensation) 된 후, 이것이 냉각 중 응고하여 얻어진 것으로 생각된다. 비정질 탄소나노튜브의 양단의 형태는 그림 3에서와 같이 닫힌 구조(그림 3a)와 열린 구조(그림 3b의 화살표)가 공존 하였다. 비정질 탄소튜브내에 존재하는 물질이 고상이라는 점은 그림 4에서 보다 분명히 확인할 수 있다. 즉, 액상에서는 볼 수 없는 탄소나노튜브의 내벽과 튜브 내 물질 간의 분명한 분리가 관찰된다. 이는 반응 중 튜브 내 모세관에 응축했던 액상의 양이 고온 고압 하에서 상대적으로 많았다가 냉각 중 부피 감소가 되었거나, 냉각 중 탄소나노튜브와 내용물의 열팽창계수의 차이로 분리 된 것으로 여겨진다.

4. 토론 및 고찰

본 연구에서는 통상의 열수 공정에서와는 달리 H_2O나 수용액을 반응물질로 사용하지 않았다. 또한, 탄소원 및 촉매금속원으로 사용된 벤젠과 훼로센 [$Fe(C_5H_5)_2$]에도 O 원소가 포함되지 않았음에도 탄소나노튜브가 잘 형성되었다. 그러나 그림 2의 XRD결과나 TEM의 EDS분석결과, 반응생성물 중에는 $Fe_{35}Na_5O_{60}$, α-$NaFeO_2$와 Fe_2O_4 등의 산화물이 생성되어 있었다. 이로 미루어 반응용기 내 벤젠의 장입량이 85 vol%이었기 때문에 나머지 15% 분의 용기 내 잔류대기 중의 O가 반응물과 반응한 것으로 생각된다. 열수반응이나 본 실험 반응에서의 O의 정확한 역할에 대해서는 현재로서는 규명하기가 어렵다. 그러나 탄소나노튜브가 형성 되기 시작한 300°C 이상

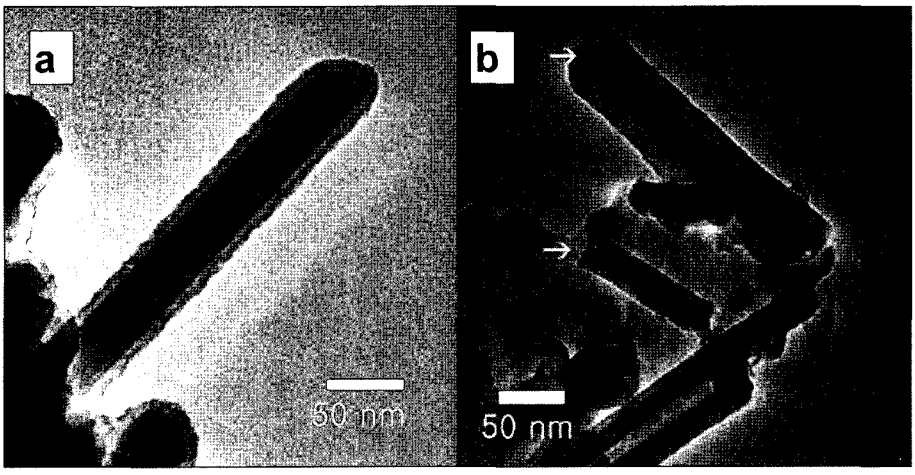

Fig. 3. Different aspects of TEM micrographs produced after reaction at 400°C for 24 h.

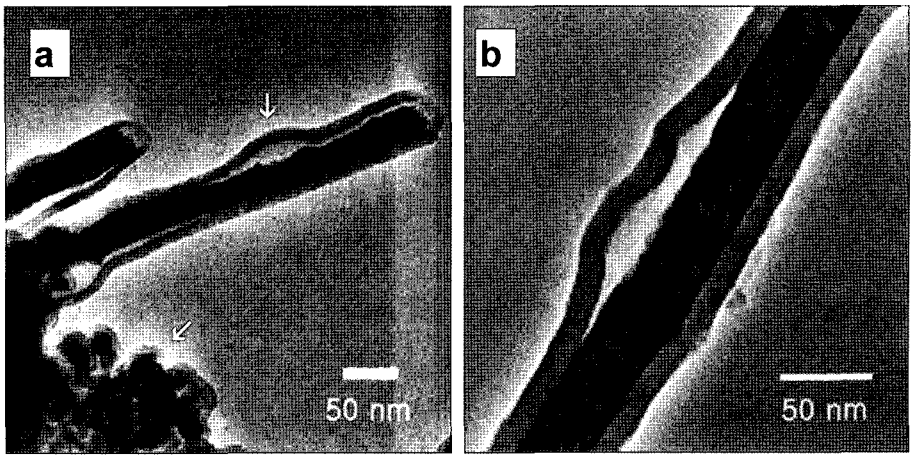

Fig. 4. TEM micrographs of products produced after reaction at 400°C for 24 h, showing the separation of inner products from nanotubes' walls.

의 온도와 고압에서는 용기 내 잔류대기 중에 남아 있던 O와, 벤젠과 훼로센 중의 C, H, Fe가 자유원자나 H-O, C-H, C-O, Fe-O계 등의 간단한 분자 형태로 분해된 후, 이것이 응축이나 원자 재배열, 재석출 등을 통해 나노입자나 나노튜브로 합성되는 것으로 생각된다. 벤젠의 b.p.는 80°C이며, 훼로센의 m.p. 및 b.p.는 각기 ~175와 249°C이다. 훼로센을 무시하고 계산된 용기 내 기체 벤젠의 증기압은 200, 300, 400°C에서 각각 328, 400 및 470 atm 이었다.

한편, 합성된 탄소나노튜브의 외벽은 단중 혹은 다중벽의 층상 탄소구조가 아닌 비정질상 이었다. 이러한 비정질 탄소나노튜브는 낮은 온도에서 형성되며, 일부 CVD 공정의 경우 650°C 부근에서 형성 되는 것으로 보고된 바 있다[14]. 그러나 에틸알콜, 증류수, NaOH 수용액와 PEG 혼합체를 사용한 저온 열수반응[13]의 경우 이 보다 훨씬 낮은 온도인 160°C에서도 비정질이 아닌 결정질의 다중벽 탄소나노튜브가 생성된 바 있다. 본 실험에서는 용기 내 잔류대기 중의 산소 이외에 산소를 포함하는 화합물이 사용되지 않았기 때문에 반응에 관여한 산소의 양이 작았으며, 이로 미루어 비정질 탄소나노튜브의 생성은 온도 보다는 산소의 양 및 거동이 중요한 역할을 하는 것이 아닌가 유추된다.

탄소나노튜브의 생성기구에 대해서는 아직도 많은 논란이 있지만 일반적으로 받아들여지기로는 촉매입자의 위치가 성장하는 탄소나노튜브의 생성 시작부냐 끝 부분인 선단부냐에 따라 상부성장시작(tip-growth) 혹은 하부성장시작(root-growth)이론으로 설명되고 있다[15-16]. 이들 이론은 모두 VLS(vapor-liquid-solid)모델[17]에 바탕을 둔 것으로, 열분해된 기상의 탄소가 액상 촉매금속 내로 확산 → 액상금속 내 탄소의 체확산 및 과포화 → 과포화된 탄소가 액상촉매금속 표면에서 튜브나 섬유상으로의 석출로 설명된다. 그러나 본 실험에서 생성된 탄소나노튜브는 다음과 같은 이유에서 VLS 모델과는 다른 기구에 의해 생성된 것으로 생각된다. 첫째, 본 실험에서의 온도는 400°C 이하의 낮은 온도이므로 촉매인 Fe가 액상으로 되었을 가능성이 낮다. 물론 훼로센으로부터 분해된 기상의 Fe 원자들이 수 원자 크기로 핵성장하여 집합체를 이룬다면 극미세입자의 효과로 융점이 크게 강하되었을 가능성도 있다. 실제로 400°C 반응 후 관찰되는 탄소나노튜브 선단부의 Fe입자는 마치 액상으로부터 응고 된 듯 구형을 취하고 있다(그림 5a). 그러나 이것은 액상으로 인해 구형화 된 것 이라기 보다는 Fe원자가 응집하여 고상의 나노집합체를 이룰 때 표면에너지를 줄이기 위해 구형을 취했을 수 도 있을 것이다. 둘째, 나노촉매입자가 나노튜브 시작부 혹은 끝 선단부에 있어야 하는 상부성장시작(tip-growth) 혹은 하부성장시작(root-growth)이론과 달리, 그림 5b에서 보는 바와 같이 구형의 Fe 촉매입자들이 튜브 중간부에 파리 모양으로 여러 개 붙어있는 모습도 관찰된 점이다. 이러한 형태의 나노튜브는 문헌조사상 아직 보고되지 않은 것으로, 적어도 본 실험에서의 합성된 나노튜브는 액상 촉매금속

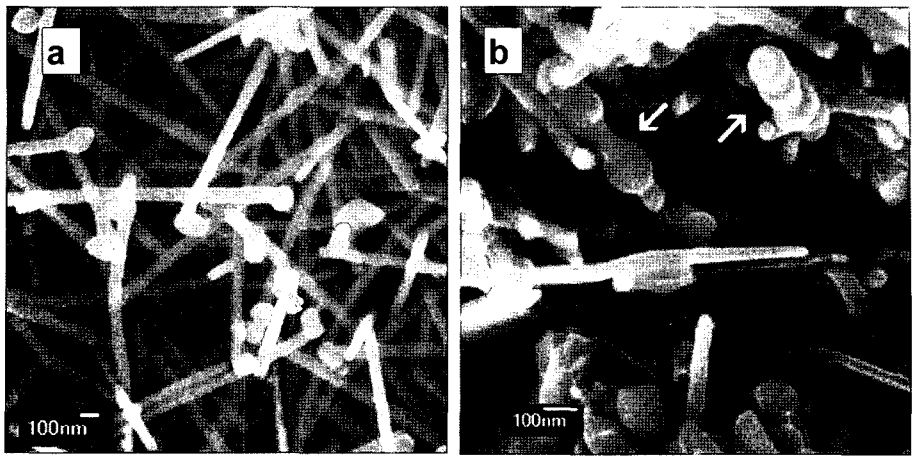

Fig. 5. FE-SEM morphology of products produced after reaction at 400°C for 24 h. (with the addition of quartz to the reactants.)

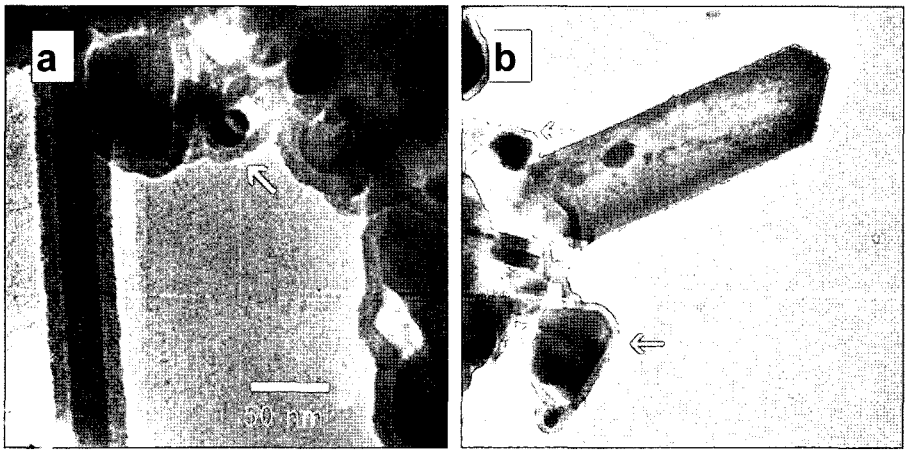

Fig. 6. TEM micrographs of products produced after reaction at 400°C for 24h, showing amorphous carbon layers on the catalytic particle surface. The angular filament phase in the (b) is a residual Na-Fe-O based-product whose shape and contrast are different from those of the nanotubes.

을 매개로 하는 VLS 모델에 의해 생성되지 않았음을 암시한다. 오히려 탄소원자가 액상 촉매금속 내로 체확산되는 기구 보다는 고상의 촉매금속 표면으로 표면확산을 통해 생성 된 것으로 생각된다. 최근 보고에 의하면 GaAs의 경우 나노튜브가 액상이 아닌 고상 촉매로부터도 성장하며, 이 경우 표면확산도 나노튜브나 나노와이어의 중요한 생성기구가 될 수 있음이 제안되었다[18]. 탄소원자의 표면확산의 간접적 증거는 그림 3a, 그림 4a(대각선 화살표)의 투과전자현미경 사진에서 보다 분명해진다. 즉, 촉매인 Fe 나노입자의 표면에 탄소나노튜브의 외벽과 거의 같은 두께의 비정질 탄소층이 균일하게 덮고 있는 것을 볼 수 있다. 비정질 탄소층은 그림 6에서 같이 Fe촉매 입자부위에 뚜렷이 관찰되었다. 그림 6의 b의 각이진 필라멘트상은 잔류생성물인 Fe-Na-O계 결정체 사진으로, 앞서 살펴 본 TEM사진 상의 탄소튜브들과는 각진 형상이나 콘트라스트가 매우 다르며, 탄소층의 유무도 덜 명확하게 관찰되고 있다.

본 연구에서 탄소나노튜브의 증저온 합성과 관련되어 밝혀진 또 다른 중요한 공정 변수는 쿼츠 조각의 첨가 유무이다. 즉, 그림 1에서와 같이 소량의 쿼츠를 첨가해 줌으로서 탄소나노튜브의 생성이 크게

촉진되었다. 그 동안의 탄소나노튜브의 생성에 관한 연구는 촉매의 역할에 관한 것은 많았으나 쿼츠, TiO_2, 알루미나 등 기판재료로 흔히 사용되는 산화물의 역할에 대해서 자주 간과되어 왔다. 본 실험에서 관찰된 쿼츠의 효과는 촉매 금속과 기판재의 상호 전하작용의 결과로 생각된다. 즉, 촉매입자는 산화물 기판재중의 금속양이온 혹은 산소음이온 site로부터 전하를 받을 수 있는데, 음이온을 띤 금속촉매입자와 기판재의 양이온 site간에는 매우 강한 상호작용이 존재한다고 알려져 있다[19]. 이 상호작용은 산화물기판재의 부분적 환원작용에 기인하는 것으로, 환원작용의 결과 산화물 중의 양이온이 촉매금속에 음이온을 부여하게 된다는 것이다. 본 연구에서는 쿼츠 만을 사용하였으나, 타 산화물 첨가 시의 탄소나노튜브 합성효과에 대해서도 향후 보다 체계적 연구가 필요할 것으로 생각된다.

마지막으로, 본 연구에서 합성된 탄소나노튜브의 유용성에 대하여 고찰해 보고자 한다. 합성된 비정질 탄소나노튜브는 그림 3에서와 같이 내부에 고상 반응부산물이 남아있었다. 튜브 내 잔류물질은 고온 고압 반응 중 침투되었던 액상생성물이 응고하여 형성된 Fe-Na-O계 화합물로, 질산 세척을 통하여도 제거되지 않았다. 튜브 내 잔존물은 당초 목표했던 바는 아니지만, 최초 첨가되는 반응물 혼합체의 종류나 조성을 변화시킴으로써 원하는 특정물질을 탄소나노튜브 내에 안정적으로 삽입하는 방법으로도 사용 될 수 있을 것으로 생각된다. 또 특기 할 점은 본 실험에서 합성된 탄소나노튜브가 비교적 균일한 두께를 가지고 있고 길이도 수 μm로 매우 짧은 형상을 취하고 있다는 점이다(그림 1c). 일반적으로 CVD공정의 경우 탄소나노튜브의 성장 속도가 매우 크기 때문에 수 μm 길이의 짧은 탄소나노튜브를 합성하기는 매우 힘들다. CVD 뿐 아니라 앞서 예를 든 저온열수공정들[11-13]에서도 합성된 나노튜브의 길이는 짧지 않을 뿐 아니라 형태도 얽힌 모양이 대부분이었다. 잘 알려진 바와 같이 탄소나노튜브 기술에서 중요한 과제 중의 하나는 균일한 분산이다. 이 점에 있어서 짧고 곧 바른 탄소나노튜브는 분산에 유리하며, 짧고 얽히지 않은 탄소나노튜브는 복합재의 강화재 등으로 유용하게 사용 될 수 있을 것이다. 이 경우 탄소나노튜브 내부의 이종물질은 복합재의 강화효과에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

5. 결 론

본 연구에서는 중저온에서 복잡하지 않은 방법으로 탄소나노튜브를 합성하는 공정의 개발과, 이 공정으로 합성되는 탄소나노튜브의 생성기구에 대하여 검토하였다. 이를 위해 벤젠과 훼로센, Na 혼합체를 소형 압력용기(autoclave)안에 장입 한 후 200~400°C의 중저온에서 24, 48시간 동안 반응시켜 생성물을 얻는 실험을 행하였다. 그 결과를 요약하면,

1) 탄소나노튜브는 200°C 에서는 생성되지 않았으며, 300°C 에서는 48시간 이상, 그리고 400°C 에서 24시간 반응으로 본격적으로 생성되었다. 생성된 탄소나노튜브의 외벽은 비정질상이었다.

2) 미량의 쿼츠(quartz)를 반응혼합체에 첨가함으로써 탄소나노튜브의 생성이 크게 촉진 되었다.

3) 합성된 탄소나노튜브는 비교적 짧은 길이와 균일한 두께, 곧은 모양을 가지고 있어 복합재의 강화상 등으로 유용하게 사용 될 수 있는 형상을 가지고 있었다.

4) 본 실험에서 합성된 탄소나노튜브는 관찰결과 액상촉매금속을 매개로 하는 기존의 VLS 모델에 의한 기구 보다는, 탄소원자가 중저온에서 고상의 금속촉매입자에 표면확산을 통해 주로 생성되는 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 안동대학교 국제학술교류보조와 뉴프론티어사업의 소재성형사업단에서 지원하였으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Iijima: Nature, **354** (1991) 56.
2. D. S. Bethune, G. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy and J. Vazquez: Nature, **363** (1993) 605.
3 M. Jose-Yacamen, M. Miki-Yoshida, L. Rendon and J. G. Santiesteban: Appl Phys Lett. **62** (1993) 657.
4. S. Iijima and T. Ichihashi: Nature, **363** (1993) 603.
5. B. W. Smith, M. Monthioux and D. E. Luzzi: Nature, **396** (1999) 323.
6. Z.F. Ren, Z. P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush and M.P. Siegal: Science, **282** (1998) 1105.

7. B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler and C. Journet: Science, **290** (2000) 1331.
8. H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai and P. M. Ajayan: Science, **296** (2002) 884.
9. A. Peigney, P. Coquay, E. Flahaut, R.E. Vandenberghe, E. De Grave and C. Laurent : J Phys Chem B, **105** (2001) 9699.
10. C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley: Appl Phys A **72** (2001) 573.
11. Y. Gogotsi, J. A. Libera and M. Yoshimura: J. Mater Res. **15** (2001) 2591.
12. J. M. Calderon-Moreno and M. Yoshimura: J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 741.
13. W. Wang, J. Y. Huang, D. Z. Wang and Z. F. Ren: Carbon, **43** (2005) 1317.
14. H. Nishino, R. Nishidaa and T. Mochida: Carbon, **41** (2003) 2819.
15. R. T. K. Baker and P. S. Harris: The formation of filamentous carbon, P.L.Walker & P.A, Thrower, editors. Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1978. p. 83-165.
16. S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao and E. C. Dickey: Chem Phys Lett., **315** (1999) 25.
17. Y. Saito Y: Carbon, **33** (1995) 979.
18. A. Psersson, M. W. Larsson, S. Stenstrom, B. J. Ohlsson, L. Samuelson and L. R. Wallsenberg: Nature Materials, **3** (2004) 677.
19. R.L. van der Wal, T. M. Thomas, M. Ticich and V. E. Curtis: Carbon, **39** (2001) 2277.