

# การสังเคราะห์โครงสร้างนาโนคาร์บอนบนนิกเกิลจากแอลกอฮอล์ ด้วยกระบวนการตกสะสมไอเคมี

## Growth of Carbon Nanostructures on Nickel Substrates by Alcohol Chemical Vapor Deposition

สิทธิโชค ชำนาญอาสา วัฒนดา วงศ์วิริยะพันธ์\* ปัญญา ชันธุ์สุวรรณ

สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

\*วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยกระบวนการตกสะสมไอเคมีบนโลหะอะตอมลิสต์นิกเกิล 99.9 wt% เนื่องจากการแตกตัวของคาร์บอนในไอเอทานอล ที่อัตราการไหลรวมร่วมกับก๊าซอาร์กอน 1000 sccm เป็นเวลา 20 นาที ณ อุณหภูมิ 600°C, 700°C และ 800°C ตามลำดับ นิกเกิลที่ใช้มีทั้งแบบกริด 400x400 และแบบรูเดี่ยว การวิเคราะห์ขั้นผิวเคลือบสีดำที่ได้โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและรามานสเปกโตรสโกปี พบคาร์บอนนาโนไฟเบอร์จำนวนมากที่อุณหภูมิ 600°C และเกิดอสัณฐานคาร์บอนทับถมกันเป็นแท่งคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700°C ขณะที่อุณหภูมิ 800°C นิกเกิลกริดถูกออกซิไดซ์และแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ ทำให้ยากต่อการค้นหาท่อนาโนคาร์บอน นอกจากนี้ยังสามารถถ่ายภาพการก่อตัวของท่อนาโนคาร์บอนที่บริเวณผิวรอบของเส้นใยนาโน และพบท่อนาโนคาร์บอนเติบโตอย่างหนาแน่นโดยบังเอิญ บนผิวแหวนเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้จับนิกเกิลที่อุณหภูมิ 600°C และ 700°C ซึ่งจากผลการวิเคราะห์รามานสเปกโตรสโกปี อุณหภูมิ 700°C จะได้ท่อนาโนคาร์บอนบนผิวแหวนที่มีคุณภาพดีกว่า แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในอนาคตสำหรับการศึกษาวิธีสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนโลหะประเภทอื่นๆ อีกด้วย

**คำสำคัญ:** ท่อนาโนคาร์บอน กระบวนการตกสะสมไอเคมี นิกเกิล เอทานอล

### Abstract

Chemical vapor deposition (CVD), having ethanol vapor as carbon source, is used to synthesize carbon nanotubes on 99.9 wt%Ni polycrystalline materials which act as catalyst bulk metals. At different reaction temperature of 600°C, 700°C, and 800°C, synthesized CNTs on 400x400 and single hole Ni grids are visually investigated by a field-emission scanning electron microscope and qualitatively analyzed by Raman Spectroscopy. After 20 minutes reaction time of Ni and ethanol under 1000 sccm Ar carrier gas, densely packed Carbon Nanofibers on the substrate are found at 600°C. Amorphous carbon deposits abundantly in tubular form at 700°C. Ni grids are oxidized and broken in small pieces at 800°C; thus, it is difficult to spot CNTs. However, nucleation sites of CNTs have been noticed to be at circumferential surface of nanofibers. Interestingly, we have found accidentally dense CNTs growth at 600°C and 700°C on stainless steel rings that hold the Ni grids in place. Raman result indicates better quality of CNTs synthesis on the surface at 700°C. This has promised the CNT growth process on other metals in the near future.

**Keywords:** Carbon nanotube, CVD growth, Nickel substrate, ethanol

## 1. บทนำ

ปัจจุบันงานวิจัยในสาขาเทคโนโลยีได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกคาดการณ์ว่าวัสดุนาโนจะเข้ามาเปลี่ยนแปลงวิถีชีวิตของมนุษย์ในทศวรรษที่จะถึงนี้ได้เช่นเดียวกับวัสดุประเภทเซมิคอนดักเตอร์และพอลิเมอร์กระทำมาในอดีต ทำให้งานวิจัยทางด้านดังกล่าวมีการตีพิมพ์ผลงานอย่างต่อเนื่อง เริ่มตั้งแต่การพบท่อนาโนคาร์บอนในปี ค.ศ.1991 [1, 2] จนกระทั่งสามารถประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ได้แก่ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบฟิลด์อิมิชชัน [3] เซนเซอร์ทางเคมี [4] อุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ [5] อิเล็กโทรดในซูเปอร์คาปาซิเตอร์ [6] และวัสดุนาโนคอมโพสิต [7, 8] เป็นต้น

ในสถานะที่อุณหภูมิสูงและไม่มีก๊าซออกซิเจน สารตั้งต้นไม่จำเป็นของแข็งหรือก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบจะแตกตัวบนคะตะลิสต์เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอะตอมคาร์บอนได้อัญรูปท่อนาโนคาร์บอน [9] ปัจจุบันวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ได้แก่ วิธีอาร์คดิสชาร์จและวิธีระเหิดด้วยเลเซอร์ของแท่งแกรไฟต์ผสมกับอนุภาคของคะตะลิสต์ ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีคำนิยามโครงสร้างน้อยกว่าวิธีการสังเคราะห์แบบอื่นๆ อย่างไรก็ตามท่อนาโนคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูงก็ประสบความสำเร็จในการประกอบเป็นชิ้นส่วนใช้งาน ขณะที่วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนจากก๊าซแบบ CCVD (Catalyst chemical vapor deposition) สามารถควบคุมลักษณะการจัดเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนบนฐานรองรับ ทำให้สามารถออกแบบโครงสร้างชิ้นส่วนที่เหมาะสมสำหรับงานต่างๆได้ เช่น การผลิตอิเล็กโทรดในซูเปอร์คาปาซิเตอร์ เป็นต้น

ขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเคมี เริ่มจากการฉาบผิวฐานรองรับด้วยคะตะลิสต์พวกโลหะทรานซิชัน (Fe, Ni, Co, Mo) ในลักษณะอนุภาคนาโนก่อนใส่ก๊าซพวกไฮโดรคาร์บอน ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $CH_3OH$  หรือ  $C_2H_5OH$ ) หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ผสมกับก๊าซพาหะ (ฮีเลียม, อาร์กอน) ในสัดส่วนและอุณหภูมิที่เหมาะสมภายใต้ปฏิกิริยาทางเคมี อะตอม

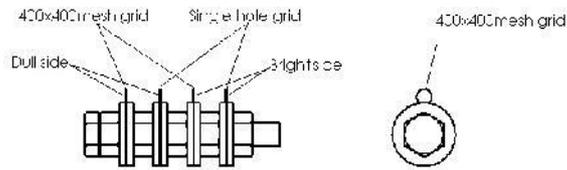
คาร์บอนจะแตกตัวจากก๊าซอย่างต่อเนื่องตามกลไกปฏิกิริยา  $C_xH_y \rightarrow xC + y/2 H$  เมื่อสารตั้งต้นเป็นก๊าซไฮโดรคาร์บอนหรือปฏิกิริยา  $2CO \rightarrow C + CO_2$  สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ [9] สำหรับแอลกอฮอล์นั้นมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นหลายขั้น โดยปฏิกิริยาขั้นกลางได้ก๊าซมีเทนเป็นแหล่งคาร์บอนและไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นผลพลอยได้ที่ช่วยกำจัดอัญรูปคาร์บอนที่ไม่เป็นผลึกออก [10-13]

การประยุกต์ใช้งานท่อนาโนคาร์บอนเป็นตัวปล่อยอิเล็กตรอนในซูเปอร์คาปาซิเตอร์นั้นต้องสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนผิวโลหะรองรับโดยตรง เพื่อความสามารถการนำไฟฟ้าและความแข็งแรงเชิงกลระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับฐานรองรับ ซึ่งเป็นไปได้ยากหากปราศจากวิธีการเตรียมชิ้นงานที่ค่อนข้างสลับซับซ้อน งานวิจัยบางงานจึงมุ่งวิจัยเพื่อลดข้อเสียดังกล่าว ด้วยการปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยตรงบนฐานรองรับที่เป็นโลหะ [14] เช่น นิกเกิล [15, 16] อินโคเนล (Inconel) [6,] เหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 304 [11, 12] เป็นต้น โดยปราศจากการเตรียมเมดอนุภาคคะตะลิสต์บนผิวชิ้นงาน อย่างไรก็ตามพิธีกรรมที่ก็ยังจำเป็น แต่ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยตรงบนนิกเกิลกริดโดยไม่ผ่านการทำพิธีกรรมใดๆ เพื่อศึกษาอิทธิพลทางอุณหภูมิ โดยใช้ไอเอทานอลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนผสมกับก๊าซพาหะ ผลการสังเคราะห์ที่ได้จะทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและรามานสเปกโตรสโกปี

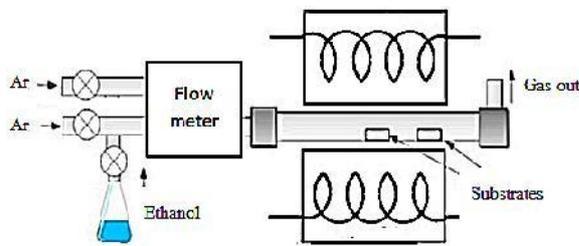
## 2. วิธีการทดลอง

นิกเกิลกริด 99.9 %wt แบบ 400x400 และแบบรูเดียวถูกใช้เป็นฐานรองรับ ก่อนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน นิกเกิลกริดถูกนำมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอุตสาหกรรมในอะซิโตนเป็นเวลา 1 นาที เป่าแห้งด้วยอากาศ จากนั้นนิกเกิลถูกแบ่งออกเป็น 6 ชุด ชุดละ 4 ชิ้น เป็นนิกเกิลกริดแบบ 400x400 จำนวน 2 ชิ้นและนิกเกิลกริดแบบรูเดียว จำนวน 2 ชิ้น แต่ละชิ้นวางห่างกันประมาณ 1 เซนติเมตร ยึดด้วยแหวนเหล็กกล้าไร้สนิมกับน็อต (รูปที่ 1) แล้ววางชิ้นงานบนแท่นเซรามิกส์ในท่อควอตซ์ของเตาไฟฟ้า สำหรับแผนผังของเตาแบบท่อพร้อมด้วยชุดระบบก๊าซ ได้แสดงดังรูปที่ 2

เนื่องจากความหลากหลายทางด้านตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิของก๊าซผสมและความเร็วของการไหลภายในเตา บริเวณที่ได้รับความร้อน[17] จึงวางแท่นเซรามิกสี่ชุดหนึ่ง บริเวณกึ่งกลางของบริเวณที่ได้รับความร้อนและอีกชุดที่ บริเวณใกล้ทางออกของก๊าซ

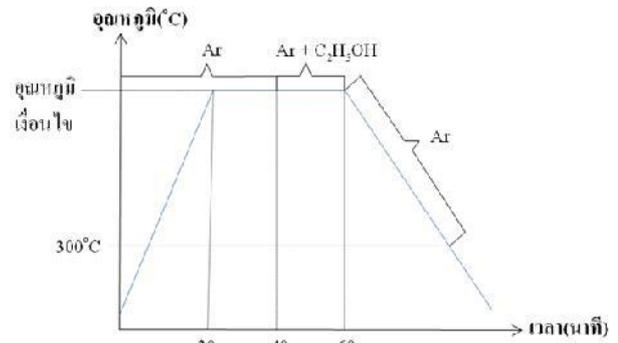


รูปที่ 1 แผนผังของชุดยึดจับฐานรองรับ



รูปที่ 2 แผนผังของชุดอุปกรณ์การปลูกท่อนาโนคาร์บอน ด้วยกระบวนการตกสะสมไอเคมี

โดยในการทดลองเริ่มจากการให้ความร้อนแก่ระบบ พร้อมกับปล่อยก๊าซอาร์กอนเข้าไปเพื่อไล่อากาศและความชื้นด้วยอัตราการไหล 500 sccm จนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่กำหนดคงที่เป็นเวลา 10 นาที (600°C, 700°C, 800°C) จากนั้นปล่อยก๊าซอาร์กอนที่อัตราการไหล 1000 sccm ผ่านภาชนะบรรจุเอทานอลร้อน (ประมาณ 60°C) เพื่อพาเอทานอลเข้าทำปฏิกิริยากับโลหะในเตาไฟฟ้าเป็นเวลา 20 นาที จึงปิดวาล์วเอทานอลและปล่อยให้เย็นตัวภายใต้การไหลผ่านของก๊าซอาร์กอนที่อัตราการไหล 500 sccm จนกระทั่งอุณหภูมิ 300°C จึงปิดวาล์วก๊าซอาร์กอนและปล่อยให้เย็นตัวภายใต้บรรยากาศจนถึงอุณหภูมิห้อง ตามแผนภูมิการทดลองในรูปที่ 3 ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนจะถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับคุณภาพของท่อนาโนคาร์บอนถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามาน (รุ่น Thermo Scientific DXR Smart Raman spectrometer) โดยใช้แสงเลเซอร์ที่มีช่วงความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร



รูปที่ 3 วิธีปลูกท่อนาโนคาร์บอนด้วยกระบวนการตกสะสมไอเคมี

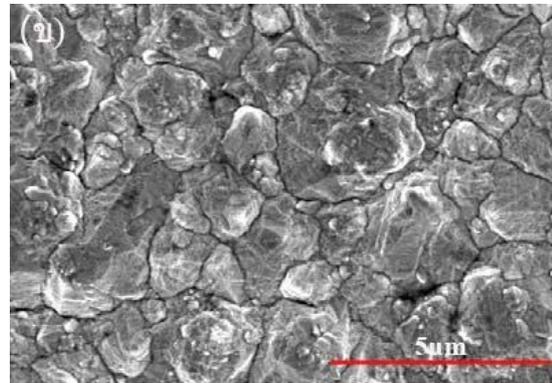
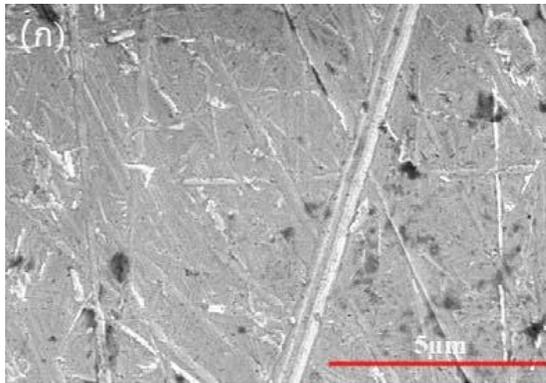
### 3. ผลการทดลอง

รูปที่ 4ก-ข เป็นภาพถ่าย SEM ของพื้นผิว निकเกิดกริดแต่ละด้าน จากการสังเกตพบว่า निकเกิดด้านผิวมันวาวมีพื้นผิวลักษณะราบเรียบ (รูปที่ 4ก) และ निकเกิดด้านผิวด้านมีพื้นผิวลักษณะขรุขระ (รูปที่ 4ข) ซึ่งเป็นลักษณะพื้นผิวที่เกิดจากกระบวนการผลิต รูปที่ 5 แสดงผลการปลูกท่อนาโนคาร์บอนด้วยกระบวนการตกสะสมของไอเคมีที่อุณหภูมิ 600°C ที่ตำแหน่งกลางบริเวณที่ได้รับความร้อน (รูปที่ 5ก-ข) และตำแหน่งใกล้ทางออกก๊าซ (รูปที่ 5ค-ง) พบว่ามีการก่อตัวของคาร์บอนนาโนไฟเบอร์จำนวนมากบนฐานรองรับบริเวณตำแหน่งใกล้ทางออกก๊าซเนื่องจากอุณหภูมิสัมพัทธ์สูงของกระแสก๊าซเหมาะสมต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของ แอลกอฮอล์และเอทานอลทางจลนศาสตร์ [17] อย่างไรก็ตามเกิดท่อนาโนคาร์บอนปริมาณน้อยกว่าที่คาดเนื่องจากระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่นานทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนบนผิวคาร์บอนไฟเบอร์แทนที่จะเกิดบนฐานรองรับ निकเกิด (รูปที่ 5ก) เมื่อขยายรูปที่ 5ง ด้วยกำลังขยายสูง (รูปที่ 6ก-ข) พบปริมาณนาโนไฟเบอร์จำนวนมาก มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดประมาณ 400 นาโนเมตร มีลักษณะโครงสร้างแบบท่อปลายเปิดคล้ายดอกกุหลาบ (รูปที่ 6ข) ซึ่งอาจมาจากกลไกการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนฐานรองรับ निकเกิด โดยตรงหรือจากกลไก bidirectional บนอนุภาคตะกั่วที่ติดกับไว้ภายใน [21] นอกจากนี้ยังพบท่อนาโนคาร์บอนก่อตัวบนผิวของไฟเบอร์ดังรูปที่ 6(ค,ฉ)

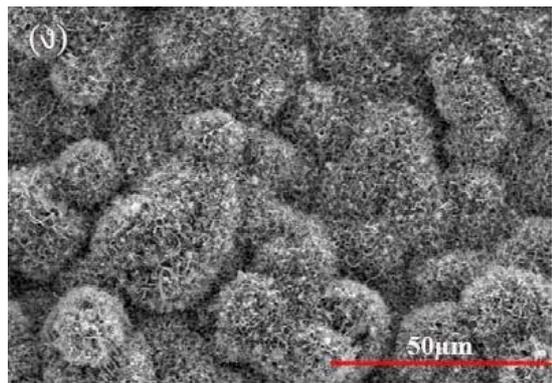
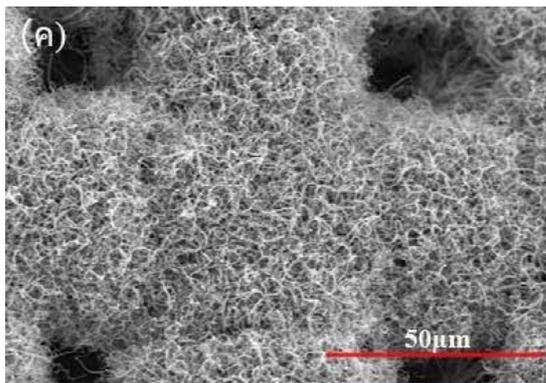
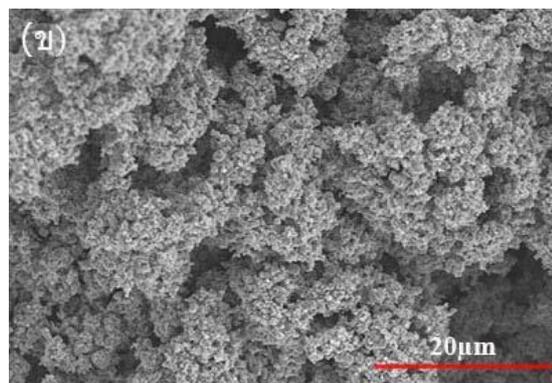
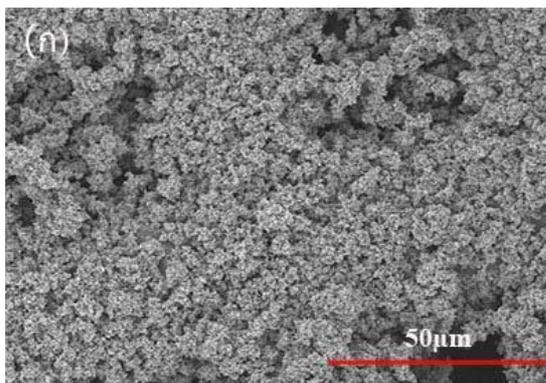
รูปที่ 6(ค-ง) แสดงฐานรองรับ निकเกิดถูกปกคลุมด้วยอสัณฐานคาร์บอน (Amorphous carbon) จนคาร์บอนเกิด

การทับถมกันเป็นชั้นๆ คล้ายแท่งคาร์บอนสนับสนุน สมมติฐานอัตราการเกิด cleaning effect ของไฮดรอกไซด์ เพื่อถกคร่อนอสัณฐานของคาร์บอนมีอัตราช้ากว่าอัตราการแตกตัวของคาร์บอนในทางตรงกันข้ามไฮดรอกไซด์ตอบ

สนองต่อปฏิกิริยามากขึ้นที่อุณหภูมิสูงซึ่งเห็นได้ชัดตามรูปที่ 6จ พบว่ามีนาโนไฟเบอร์จำนวนไม่มากและอสัณฐานคาร์บอนปริมาณลดลง [10] รูปที่ 6จ พบนิเวศของท่อนานาโนคาร์บอนบนผิวนาโนไฟเบอร์มีลักษณะเรียบและโค้ง



รูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM ลักษณะพื้นผิวตัวของรับนิกเกิล(ก) ด้านผิวมันวาว (ข) ด้านผิวด้าน



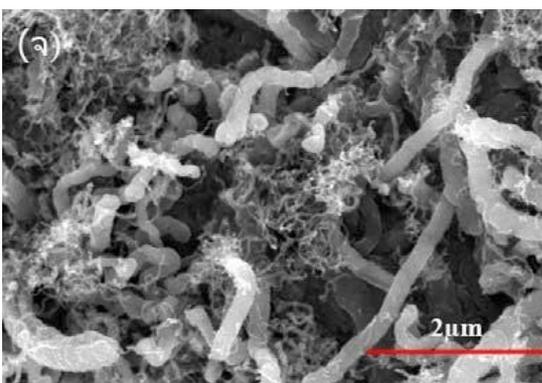
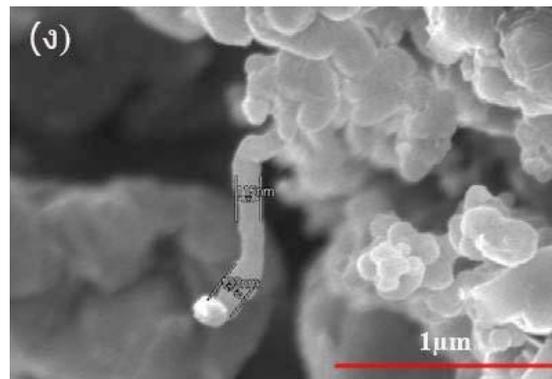
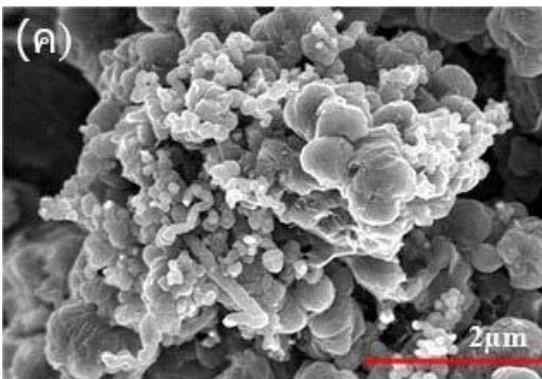
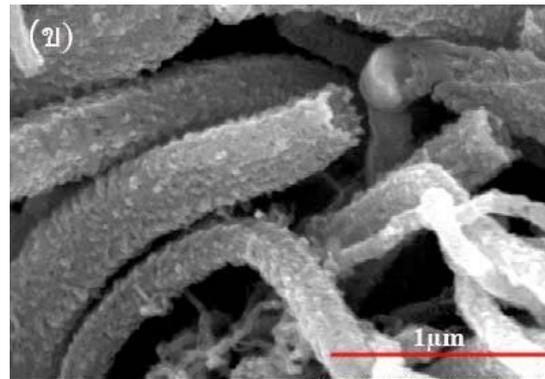
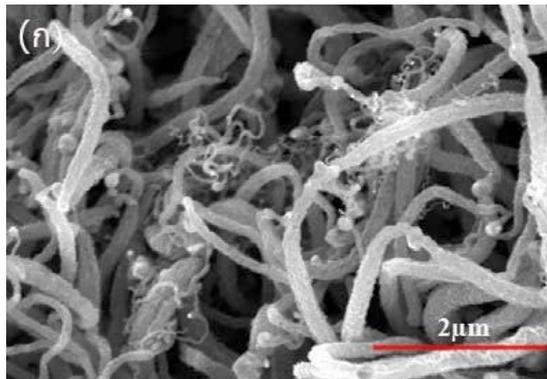
รูปที่ 5 ภาพถ่าย SEM ท่อนานาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 600°C บริเวณกึ่งกลางเตา (ก)ด้านผิวมันวาว (ข) ด้านผิวด้าน เทียบกับ บริเวณปลายเตา (ค) ด้านผิวมันวาว (ง) ด้านผิวด้าน

ที่น่าสนใจอีกประการจากผลการสังเคราะห์คือพบท่อนานาโนคาร์บอนโดยบังเอิญบริเวณแหวนเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิ 600°C และ 700°C (รูปที่ 7) ซึ่งบ่งชี้ถึงความเป็นไปได้กับการสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนบนโลหะ

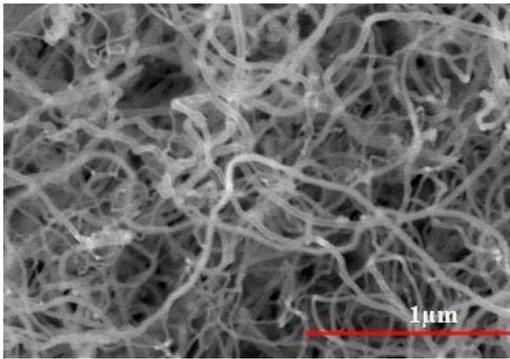
ราคาถูกด้วยไอเอทานอลในอนาคต จากผลการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกตรัม (รูปที่ 8) พบว่าช่วงพีกสูงสุดใน D-band และ G-band เกิดขึ้นที่บริเวณ 1340-1360  $\text{cm}^{-1}$  และ 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าพีก D-

band และ G-band ของนาโนไฟเบอร์แตกต่างกับท่อนาโนคาร์บอนโดยมี พีค D-band สูงกว่าพีค G-band เนื่องจากพีค D-band แสดงการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบของพันธะ  $sp^2$  ของคาร์บอน ส่วนพีค G-band แสดงถึงพันธะของแกรไฟต์สมบูรณ์ นอกจากนี้สำหรับท่อนาโนคาร์บอน ความเข้มของพีค D-band และ G-band ของสเปกตรัมรามานสามารถนำมาหาอัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีค D-

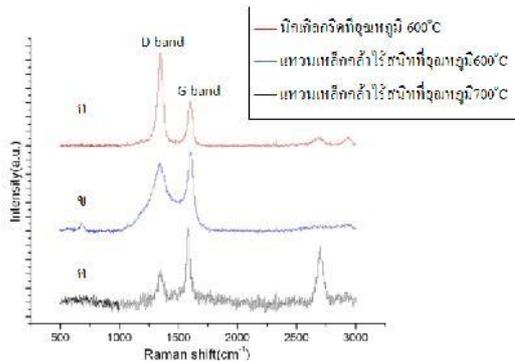
band และ G-band ( $I_D/I_G$ ) เพื่อบอกถึงความบริสุทธิ์ของท่อนาโนคาร์บอน [19] โดย  $I_D/I_G$  ของท่อนาโนคาร์บอนบนแหวนเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  กับ  $700^\circ\text{C}$  คือ 0.85 และ 0.44 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าคุณภาพของท่อนาโนคาร์บอนบนแหวนเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  มีคุณภาพดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนบนแหวนเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$



รูปที่ 6 ภาพถ่าย SEM ท่อนาโนคาร์บอนบนฐานรองรับนิกเกิลบริเวณปลายเตา (ก-ข)  $600^\circ\text{C}$  (ค-ง)  $700^\circ\text{C}$  (จ-ฉ)  $800^\circ\text{C}$



รูปที่ 7 ภาพถ่าย SEM ท่อนาโนคาร์บอนบนแหวนเหล็กกล้าไร้สนิมอุณหภูมิ 700°C



รูปที่ 8 รามานสเปกตรัมของ (ก)นิกเกิลกริดที่อุณหภูมิ 600°C (ข)และ (ค)แหวนเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิ 600°C, 700°C ตามลำดับ

#### 4. สรุป

ในรายงานนี้เป็นการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนนิกเกิลด้วยกระบวนการตกสะสมไอเคมี ใช้เอทานอลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน โดยนิกเกิลไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาเมนต์ทางเคมีใดๆการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิโครงสร้างทางสัณฐานและตำแหน่งฐานรองรับต่อการปลูกท่อนาโนคาร์บอนพบว่า การเติบโตของคาร์บอนนาโนไฟเบอร์หนาแน่นสุดที่อุณหภูมิ 600°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศก๊าซอาร์กอนและเกิดนิเวศของท่อนาโนคาร์บอนตรงบริเวณผิวของท่อนาโนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิ 600°C และ 800°C นอกจากนี้ยังพบท่อนาโนคาร์บอนบนแหวนเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิ 600°C และ 700°C ซึ่งคุณภาพของท่อนาโนคาร์บอนดีที่สุดที่อุณหภูมิ 700°C

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติอย่างเต็มที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินและขอบคุณ คุณทัฬหะพนม ดุสิตโคภิตวงศ์, คุณธนวัฒน์

เมธีชัยญรัตน์ และคุณนภัทร์ เกียรติกังวาน ไกล ในความกรุณาให้ความช่วยเหลือการทดลองให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

#### 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] S. Iijima, Nature, 1991. 354: p. 56-58.
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, Nature, 1993. 363: p. 603-605.
- [3] J. M. Bonard, et al., Applied Physics A, 1999. 69: p. 245-254.
- [4] Jing Kong, et al., Science, 2000. 287(January): p. 622-625.
- [5] A.P. Graham, G.S. Duesberg, and W. Hoenlein, Applied Physics A, 2005. 80: p. 1141-1151.
- [6] S. Talapatra, et al., Nature Nanotechnology, 2006. 1: p. 112-115.
- [7] Arup R. Bhattacharyya, et al., Polymer, 2003. 44: p. 2373-2377.
- [8] M. J. Biercuk, et al., Appl. Phys. Lett., 2002. 80: p. 2767-2770.
- [9] Bharat Bhushan, *Handbook of Nanotechnology*. 2007, New York: Springer.
- [10] Dubina, N. and J. Jiao, *Carbon Nanotube using Alcohol as the Carbon Source*. in press.
- [11] Yoichi Murakami, et al., Chemical Physics Letters, 2004. 385: p. 298-303.
- [12] Yoichi Murakami, et al., Chemical Physics Letters, 2003. 374: p. 53-58.
- [13] Shigeo Maruyama, et al., Chemical Physics Letters, 2002. 360: p. 229-234.
- [14] Tatsuki Hiraoka, Takeo Yamada, and Kenji Hata, J. Am. Chem. Soc., 2006. 128: p. 13338-13339.
- [15] Chunsheng Du and Ning Pan, Materials Letters, 2005. 59: p. 1679-1682.
- [16] E.F. Kukovitsky, et al., Applied Surface Science, 2003. 215: p. 201-208.
- [17] Li, G., et al., Carbon, 2010. 48: p. 2106-2122.
- [18] N. M. Rodriguez, J. Mater. Res., 1993. 8: p. 3233.
- [19] M. S. Dresselhaus, et al., 2005. 409: p. 47-99.