

## Физика плазмы и плазменные методы

УДК. 537.52

### Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов

*Р.Х.Амиров, Э.Х.Исакаев, М.Б.Шавелкина, Т.Б.Шаталова*

*Приведены экспериментальные результаты исследования синтеза углеродных нанотрубок в присутствии катализаторов с помощью плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода. Исследованы углеродные продукты синтеза при пиролизе сажи методами электронной микроскопии, термогравиметрического и рентгенофазового анализа. Установлена зависимость структуры углеродных нанотрубок от рода плазмообразующего газа, его давления, расхода сажи и состава катализаторов.*

PACS: 52.75.Hh, 52.77.Fv, 61.46.Fg, 68.37.Hk

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, плазмотрон, электрическая дуга, синтез наноматериалов

#### Введение

Уникальное сочетание в себе свойств молекул и твердого тела отличает углеродные нанотрубки (УНТ) структурным совершенством и разнообразием технологических возможностей [1, 2]. Тем не менее, до настоящего времени материалы и устройства на основе УНТ не получили широкого распространения, что связано с высокой стоимостью и низкой производительностью существующих методов их получения в больших количествах.

Можно выделить основные направления получения УНТ, а именно, термическое распыление графита и разложение или пиролиз газофазных углеродных носителей на поверхности каталитических частиц — типа CVD-метода (chemical vapor deposition) [1].

Вывод о том, что УНТ могут образовываться в паровой фазе вне зависимости от способа испарения графита или других форм углерода был сделан давно. Отсюда разнообразие способов возгонки-десублимации графита: с помощью электрической дуги, лучевым нагреванием, лазерной

абляцией, нагреванием электронным или ионным пучком, возгонкой в плазме и резистивным нагреванием.

Главный вопрос состоит в том, какие из них наиболее пригодны для получения УНТ в промышленных масштабах [3]. При синтезе УНТ в электрической дуге разряд постоянного тока создают между анодом и катодом, находящимися на расстоянии друг от друга всего лишь несколько миллиметров. Это приводит к созданию весьма небольшой плазменной дуги в области между электродами. Углерод, испаряющийся с анода на основе углерода (например, графита), снова конденсируется на катоде в форме осадка, содержащего углеродные нанотрубки. В исходном дуговом способе [4] не использовалось какое-либо внешнее магнитное поле, генерированное постоянными магнитами или электромагнитами, и не возникала какая-либо рециркуляция испаренного углерода. Развитие способа состояло в впрыскивании катализаторов различной химической природы в анод. Это позволило увеличить выход УНТ и влиять на диаметр нанотрубок. Для дальнейшего усовершенствования дугового способа катоду и аноду в [5] была придана форма в виде пластины на наконечнике для создания межплоскостного микроразряда, а также несколько увеличен объем плазмы. Другое возможное направление развития — повышение производительности синтеза за счет повышения тока дуги и/или диаметра электрода — представляется невыполнимым, поскольку осаждаемые углеродные нанотрубки будут снова испаряться с катода. В целом, стандартный дуговой разряд является дискретным и нестабильным процессом, и с его помощью нельзя достигнуть массового производства высококачественных углеродных нанотрубок [5].

Амиров Равиль Хабибулович, ученый секретарь.

Исакаев Эмин Хасаевич, заведующий отделом.

Шавелкина Марина Борисовна, зам. зав. отделом.

Объединенный институт высоких температур РАН.

Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

Тел: (8-495) 485-97-77.

E-mail: Mshavelkina@gmail.com

Шаталова Татьяна Борисовна, доцент.

Московский государственный университет (МГУ).

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1.

Статья поступила в редакцию 12 мая 2014 г.

© Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б., 2014

Значительное повышение производительности и времени синтеза может быть достигнуто благодаря переходу к синтезу в объеме, в частности, при использовании плазмотронов. Исследование синтеза углеродных нанотрубок в плазмоструйных реакторах с использованием плазмотронов начались с 2001 г. в нескольких научных центрах [3, 6–12].

Подтверждением перспективности направленных исследований по применению плазмотрона является результаты работы [4], где в плазмоструйном реакторе использовался серийный плазмотрон индукционного типа. Приведенные данные по производительности синтеза УНТ заметно превышают результаты, достигнутые при использовании электродугового и лазерного методов синтеза. Причем качество УНТ не уступало их качеству при синтезе в дуговом разряде или при использовании лазеров.

Несмотря на многообразие существующих конструкций и схем плазмотронов на постоянном токе с самоустанавливающейся длиной дуги, общим для них является цилиндрический канал. К недостаткам таких плазмотронов как инструмента в технологическом процессе относят падающую вольт-амперную характеристику, низкий коэффициент полезного действия (КПД) из-за большой длины дуги и неустойчивый режим работы. Дуговой разряд таких плазмотронов характеризуется сильной неоднородностью электрофизических и теплофизических свойств.

Использование расширяющегося канала выходного электрода в плазмотроне позволяет существенно повысить скорость холодного газа на входе в канал и интенсифицировать теплообмен между дугой и плазмообразующим газом, что способствует уменьшению длины дуги и более равномерному распределению тепловых потоков в стенки электрода. Столб дуги может занимать значительный объем разрядного промежутка, а его анодная привязка осуществляется посредством микродуг, что значительно уменьшает среднюю плотность тока и удельный тепловой поток на анод. При этом однородность магнитного поля тока и, как следствие, устойчивость столба дуги обеспечиваются степенью расширения выходного электрода [12].

Другой особенностью плазмотрона с расширяющимся каналом выходного электрода является то, что длина электрической дуги в нем изменяется в широких пределах и сильно зависит от рода и расхода газа и силы тока разряда. Это позволяет эффективно использовать плазмотрон в различных плазменных технологиях, особенно в тех, в которых требуется значительное изменение параметров режима в ходе технологического процесса [12–13].

Целью настоящей работы было получение экспериментальных данных по синтезу углеродных нанотрубок из сажи в присутствии катализаторов с помощью плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода. При этом исследовались особенности синтеза в зависимости от рода плазмообразующего газа, его давления, расхода сажи и состава катализаторов. Для определения структуры продуктов синтеза при пиролизе сажи использовался метод сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрический и рентгенофазовый анализы.

### Экспериментальная установка и методика исследований

Конструктивно установка (см. рис. 1) [14] для получения углеродных нанотрубок включает герметичную камеру, заполненную инертным газом, графитовый реактор и плазмотрон. Графитовый реактор длиной 50 см, в которой поступает струя плазмы с сажей и катализаторами из плазмотрона, охлаждается водой и состоит из графитового цилиндра и перемещаемой металлической мишени для сбора продуктов синтеза, устанавливаемой на выходе из реактора перпендикулярно потоку плазмы.

В отличие от широко используемого дугового метода исходные материалы (сажа и ультрадисперсные металлические катализаторы Ni, Co, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) прямо с рабочим газом (аргон, гелий) подаются в плазмотрон постоянного тока с расширя-

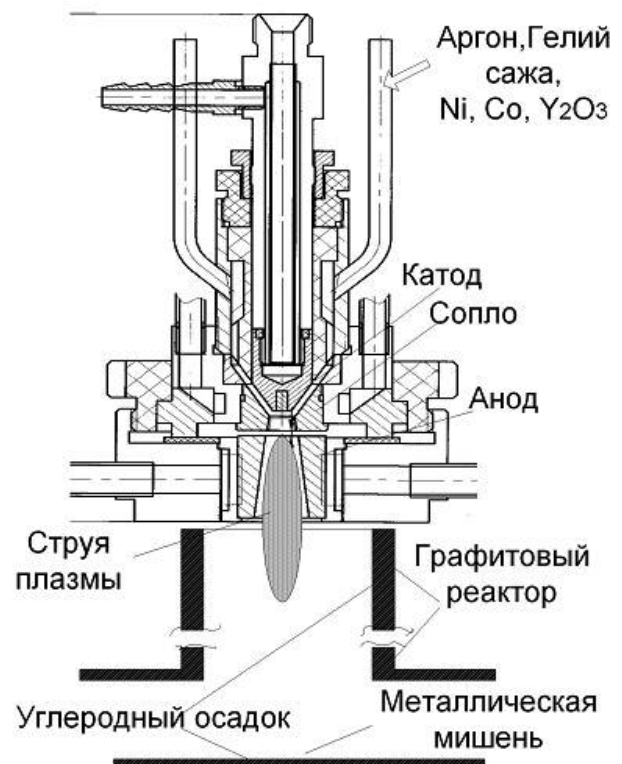


Рис. 1. Установка для плазмоструйного синтеза углеродных наноматериалов.

ющимся каналом—анодом, после чего происходит их испарение в плазменной струе с дальнейшим резким охлаждением образованного углеродного пара и катализаторов с образованием углеродных нанотрубок как в газовом объеме, так и на твердых поверхностях.

Использование плазмотрона с расширяющимся анодом по сравнению с известным дуговым методом синтеза (где происходит испарение графитовых электродов и впрыснутых в них катализаторов и где поле температур, распределение концентрации паров углерода и скорость охлаждения струи устанавливаются фактически только током дуги и геометрией разрядного промежутка) имеет следующие преимущества:

- сажа, мелко- и ультрадисперсные металлические катализаторы (Ni, Co, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и другие) вводятся одновременно вместе с рабочим газом (аргон, гелий) в плазмотрон, что позволяет проводить испарение сажи и металлических катализаторов не только в струе плазмы, но и в области существования дугового разряда, что понижает требования к размерам углеродных материалов и металлических катализаторов;

- расход сажи, катализаторов, плазмообразующего газа и мощность плазмотрона регулируются независимо друг от друга;

- возможно использование металлических катализаторов в разнообразных комбинациях и различных концентрациях;

- давление плазмообразующего газа меняется в диапазоне давлений от 200 до 760 Торр;

- меняя давление и скорость плазменной струи можно в широких пределах варьировать скорость охлаждения получаемого углеродного пара;

- время непрерывного синтеза ограничивается ресурсом катода плазмотрона, что может составить до 50 часов для используемых конструкций медных катодов с вольфрамовой вставкой.

Отметим, что примененный подход и выбранные параметры основаны на ранее проведенных исследованиях. Эксперименты показали, что время работы реактора с инертным газом ограничивается катодной частью плазмотрона, что, в свою очередь, связано с резким увеличением теплового потока. Для решения этой проблемы с целью увеличения расхода газа была решена проблема оптимизации геометрии катодного узла. Общие параметры установки представлены в таблице.

Сажа применялась в порошкообразном или гранулированном виде. Синтез УНТ осуществлялся при пиролизе механической смеси сажи и металлических мелкодисперсных порошков Ni, Co и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для парной комбинации Ni + Co использовалась одна концентрация (% по общему

весу). Для комбинации катализаторов Ni+Co+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было проведено широкое варьирование их концентрации. Комбинации составляли таким образом, чтобы происходило чередование содержания по каждому компоненту от минимального до максимального. Для дуговых методов синтеза в качестве катализаторов обычно используется комбинация из двух катализаторов, реже из трех и более [15].

Таблица

*Параметры установки для синтеза углеродных нанотрубок*

<i>Мощность</i>	<i>до 30 кВт</i>
Ток	100–400 А
Напряжение	35–80 В
Плазмообразующий газ	Аргон, гелий
Расход газа	1–3,6 г/с
Давление газа	50–760 Торр
Расход углерода	до 2 г/мин
Характерный размер (сажа)	< 10 мкм
Катализаторы <20% по весу	Ni, Co, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Размер катализатора	< 10 мкм
Время непрерывной работы	1 час

Для каждого эксперимента ввод смеси осуществлялся после установления поля температур в графитовом реакторе. Как правило, это составляло 5–10 мин и определялось по температуре воды в охлаждающих трактах.

Для исследования структуры исходных материалов и продуктов синтеза применялись метод рентгеновской дифракции и метод электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 TESCAN с автоэмиссионным катодом Шоттки в режиме высокого вакуума и на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50 VP (Германия) с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором Oxford X-MAX (Великобритания).

Для оценки эффективности синтеза и фазового состава углеродных продуктов применялся метод термогравиметрии (STA 449 платформа F3 Jupiter фирмы Netzsch.). С его помощью также оценивали термическую стабильность, чистоту, структурное совершенство и однородность образцов с УНТ в зависимости от содержания катализаторов в смеси с сажей.

Исследование выполнялось с использованием достаточно большого количества материала. Вес образцов для анализа составлял от 0,58 до 6,8 мг. Среда — воздух. Скорость подъема температуры — 10 град / мин в интервале: от комнатной температуры до 1000 °С. Метод выбран, исходя из различной стабильности разных форм углерода и металлических примесей при их нагревании в окислительной среде. Известно, что, частицы

аморфного углерода, а также ряд других углеродных наноструктур, являющихся примесями, вследствие большого количества дефектов и ненасыщенных химических связей окисляются более активно по сравнению с самими УНТ. Это приводит к образованию улетучивающихся газообразных  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и к снижению массы. Согласно данным окислительной термогравиметрии, повышение температуры процесса увеличивает относительную долю в продуктах пиролиза графитизированных компонентов, к которым относятся углеродные нанотрубки [15].

На эффективность синтеза нанотрубок помимо характеристик разряда (напряжение, ток, давление, состав газа) влияют скорость газового потока, размеры реактора и его конфигурация, природа и чистота материалов электродов и другие параметры, которым трудно дать количественную оценку. Главные параметры, определяющие выход нанотрубок, — скорость роста и скорость закалывания нанотрубок — зависят от многих переменных. Этим объясняется отсутствие теоретических моделей (связанных с геометрией установок), без которых невозможно масштабирование. В настоящий момент нет однозначной модели, которая бы объясняла влияние типа катализатора на синтез УНТ. И это диктует необходимость параметрических экспериментальных исследований в широком диапазоне параметров.

### Результаты и обсуждение

В результате экспериментов были проведены параметрические исследования синтеза УНТ в течение 20–30 минут работы плазматрона при его средней мощности до 29 кВт. Величина тока варьировалась от 250 до 400 А. В качестве рабочего плазмообразующего газа применялись как гелий, так и аргон. Фактически время и количество экспериментов определялись емкостью баллонов с гелием или аргоном. Гелий использовался при давлениях 350–710 Торр и при изменении расхода от 0,5 до 1 г/с, расход аргона составлял от 1,5 до 3 г/с при давлениях 450–600 Торр. Изменение мощности плазматрона на уровне менее 5% было связано с изменением напряжением горения дуги, что объясняется случайным изменением положения токовой привязки на аноде, но это может регулироваться увеличением расхода гелия. Расход сажи с катализаторами составлял 0,18–2,11 г/мин.

Предварительно исследовалась сажа. По данным термогравиметрического анализа, в продукте содержится порядка 4% аморфного углерода, 48,37% графитной фазы сажи и 38,21% поликристаллического графита.

При давлении гелия 600 Торр и весовом содержании катализаторов в саже 10% (Ni +Co) в про-

дуктах синтеза, согласно данным СЭМ и РЭМ, наблюдалось образование квазиаморфной структуры, отвечающее состоянию пластически деформированного материала, на поверхности которого расположились частицы Ni и Co. Причем квазиаморфное состояние приходится на граничные области, соединяющие произвольно ориентированные друг относительно друга наноэлементы, образуя форму чешуйчатого дендрита.

Добавка  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в сажу при соотношении Ni: Co:  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1,06: 1,06: 0,94$  ат.% и снижении давления гелия до 500 Торр, токе 400 А и расходе 1,25 г/мин инициировало образование единичных протяженных цилиндрических структур с постоянным диаметром и с корнем из квазиаморфной матрицы (см. рис. 2). Отличие полученной структуры от известных УНТ [1] состоит в образовании кластерами упорядоченного каркаса с открытым концом и достаточно чистыми стенками. Диаметр цилиндрического образования — 60 нм. На рис. 2 виден характер морфологии матрицы наноэлементов сажи. Они имеют более деформированную поверхность, но меньшую степень разориентации. Причем, если содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Ni}$ , но соответствует Co, и уменьшить в два раза расход сажи с катализаторами, то образуются однослойные нанотрубки с характерной дефектной структурой.

Уменьшение скорости подачи сажи с катализаторами с соотношением Ni: Co:  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1,05: 1,05: 0,9$  ат.% до 0,32 г/мин и при давлении He 500 Торр, токе 400 А увеличило выход УНТ. Разброс в геометрии образований связан с неравновесностью условий образования нанотрубок в дуге. УНТ менее одномерны по длине, дефектны по структуре и распределены по квазиаморфной поверхности матрицы сажи, а не перпендикулярно к ней. Наноэлементы матрицы в форме чешуйчатого дендрита более «размыты» по граничным краям. На поверхностях наноразмерных объектов наблюдается большое число сферических частиц катализаторов. Цилиндры в виде «морского ежа» получены

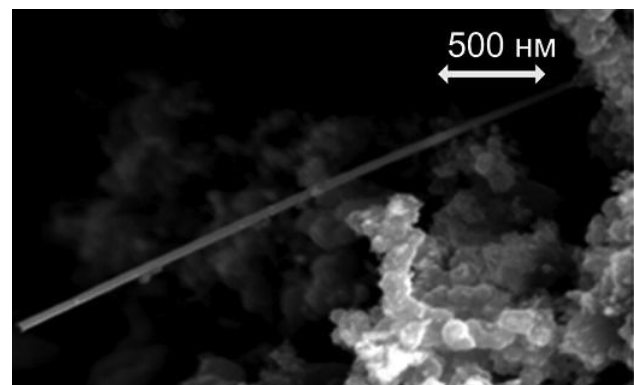


Рис. 2. Морфология продуктов синтеза при наличии катализаторов при соотношении Ni: Co:  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1,06: 1,06: 0,94$  ат.%.

при давлении He 350 Торр, токе 400 А и расходе 0.30 г/мин.

В продуктах синтеза, полученных при соотношении катализаторов 1,05: 1,05: 0,9 ат.%, но в среде аргона 600 Торр, токе 400 А, расходе смеси 0,31 г/мин образуются УНТ с равномерным диаметром от 39 до 59 нм и корнями из квазиаморфной структуры матрицы, состоящей из наносфер. Количество сфероидальных частиц увеличивается к периферии. Кроме сфероидальных частиц металлических катализаторов наблюдается образование слоистых структур, предположительно, графенов.

При 450 Торр в среде аргона, токе 400 А и расходе смеси с тем же атомном процентном соотношении катализаторов 0,18 г/мин полученный продукт синтеза содержал фуллереноподобные частицы, но УНТ отсутствовали.

Было установлено отличие морфологии получаемых продуктов на центре мишени и на периферии. На периферии в качестве наноструктур выступают полиэдрические частицы. В целом при использовании гелия образование УНТ суще-

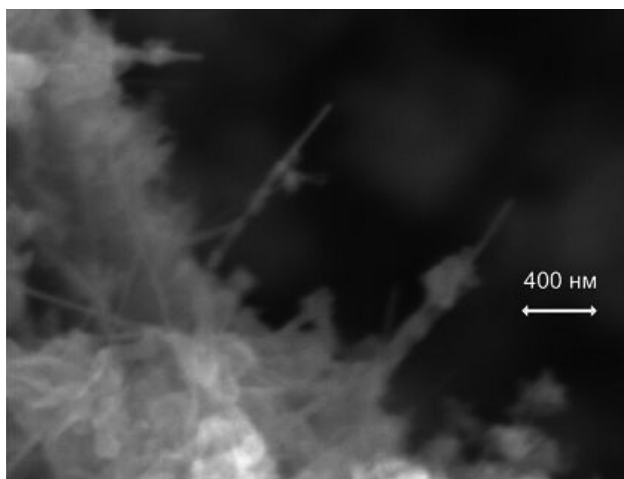


Рис. 3. Морфология продуктов синтеза при соотношении катализаторов Ni: Co:  $Y_2O_3 = 1.46: 1.47: 1.29$  ат.%, давлении He 500 Торр, токе в дуге 400А и расходе сажи с катализаторами 0.45 г/мин.

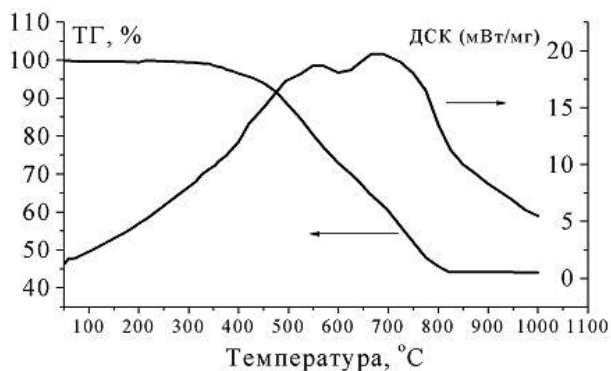


Рис. 4. Термограмма образцов синтеза при соотношении катализаторов Ni: Co:  $Y_2O_3 = 1.46: 1.47: 1.29$  ат.%, давлении He 500 Торр, токе 400 А и расходе сажи с катализаторами 0.45 г/мин.

ственно выше, чем при применении аргона. При использовании аргона образуется большое количество аморфного углерода и сфероидальных наночастиц.

Максимальный выход углеродных нанотрубок наблюдался в среде гелия при комбинации Ni: Co:  $Y_2O_3 = 1,46: 1,47: 1,29$  ат.% и весовом отношении сажа: катализатор — 80:20 вес.% при 500 Торр, токе дуги 400 А и расходе смеси 0,45 г/мин (см. рис. 3). Диаметр синтезируемых углеродных нанотрубок менялся от 16 до 74 нм в зависимости от условий. Морфологические исследования с помощью электронного микроскопа согласуются с данными термогравиметрии (см. рис. 4). На кривой потери веса в характерном интервале изменение массы было максимальным и достигало 13%. При температурах 310–380 °С и 380–473 °С происходит окисление на воздухе сажевых частиц с аморфной и квазиаморфной структурой. Дальнейший рост температуры до 450–660 °С и 660–820 °С сопровождается появлением на кривых ДСК соответствующих двух пиков, связанных с выделением CO и CO<sub>2</sub>. Этот результат подтверждается сопоставлением кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей экспериментальных данных для разных комбинаций катализаторов в смеси с сажей (см. рис. 5) и литературных. Максимумы на дифрактограммах исследуемого образца с 20%-содержанием катализаторов (1) коррелируют с расположением рассеивающих центров для углеродных нановолокон, исследуемых в МГУ, но имеют свои особенности при значении угла  $2\theta \sim 25,9^\circ$ , что возможно, и относится к УНТ. Наблюдаемый рефлекс при данном значении угла максимален для данного соотношения катализаторов в прекурсоре. Уменьшение содержания катализаторов и/или изменение в их комбинации приводит к его уменьшению или сглаживанию (2) (см. рис 5).

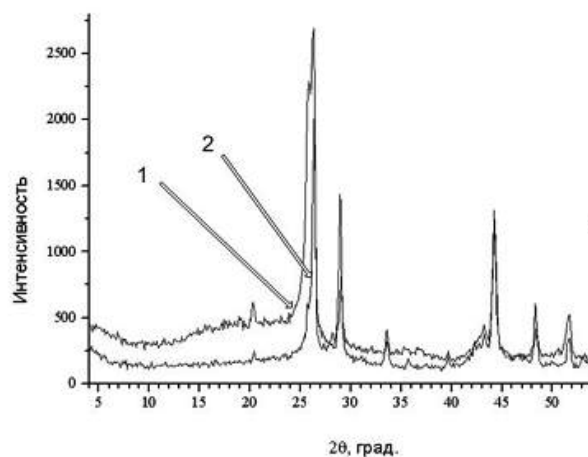


Рис. 5. Дифрактограмма образца с УНТ (1), полученного при содержании в прекурсоре 20 вес.% катализаторов, и образца (2), синтезируемого без катализаторов.

На термогравиметрических кривых образцов, синтезированных в среде аргона, формируются пики при 360–500 °С, связанные с окислением структурированного углерода и графитной фазы при 710–810 °С. Можно полагать, что отсутствие других пиков указывает на то, что данные условия неэффективны для синтеза нанотрубок.

### Заключение

Основные характеристики работы и её результаты можно сформулировать следующим образом.

1. Проведены экспериментальные исследования по синтезу углеродных нанотрубок при пиролизе сажи в присутствии металлических катализаторов Ni+Co+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плазмоструйном реакторе на основе плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом-анодом при использовании в качестве плазмообразующего газа гелий и аргона.

2. Изменением скорости подачи, давлением и рода плазмообразующего газа можно влиять на рост количества углеродных нанотрубок и их геометрию. В среде аргона образуется большое количество аморфного углерода и сфероидальных частиц. При уменьшении тока дуги в продуктах синтеза увеличивается количество примесей в виде многообразных форм наночастиц и аморфного углерода.

3. Установлена связь структурных и морфологических свойств углеродных наноструктур (получаемых при пиролизе сажи в присутствии высокопроцентных никель-, кобальт- и иттрий-составляющих катализаторов) с составом катализатора.

4. Определены области режимов, соответствующие образованию нанотрубок с заданными характеристиками.

В целом, в работе получены экспериментальные данные, позволяющие поэтапно масштабировать процесс получения УНТ желаемой морфологии.

### Литература

1. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2000. Т.69. № 1. С. 41.
2. Елецкий А.В. // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945.
3. Ying L.S., Salleh M.A. — V., Yusoff H. — M. et al. // J. Ind. and Eng. Chemistry. 2011. V. 17. P. 367.
4. Ebbesen T.W., Ajayan P.M. // Nature. 1992. V. 358. No. 6383. P. 220.
5. Lee S.J., Baik H.K., Yoo J., Han J.H. // Diamond and Related Materials. 2002. No. 3–6. V. 11. P. 914.
6. Kim K.S., Cota-Sanchez G., Kingston C.T. et al. // J. Phys. D: Appl. 2007. V. 40. No. 8. P. 2375.
7. Arabzadeh Esfarjani S., Dworkin S.B., Mostaghimi J. et al. // J. Phys.: Conference Series. 2012. No. 406. P. 012011.
8. Smiljanic O., Stansfield B.L., Dodelet J. — P. et. al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 356. No. 3–4. P. 189.
9. Bystrzejewski M., Huczko A., Lange H. et. al. // Appl. Phys. 2008. A91. No 2. P. 223.
10. Fulcheri L., Flamant G., Fabry F. et.al. // 16<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chem. Italy. 2003. P. 522.
11. Chen C-K., Perry W.L., Xu H. et al. // Carbon. 2003. V. 41. No. 13. P. 2555.
12. Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1. С. 105.
13. Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Снектор Н.О. и др. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 816.
14. Amirov R.H., Asinovsky E.I., Isakaev E.Kh., Kiselev V.I. // J. High Temp. Mat. Process. 2006. V. 10. No. 2. P. 197
15. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Y.M. et al. // Carbon. 2003. V. 41. No. 7. P. 1357.

## Synthesis of carbon nanotubes in the plasma jet reactor in presence of catalysts

R. H. Amirov, E. Kh. Isakaev, M. B. Shavelkina, and T. B. Shatalova

Joint Institute for High Temperatures, RAS  
13, Bd.2 Izhorskaya str., Moscow, 125412, Russia  
E-mail: Mshavelkina@gmail.com

*Experimental results of the investigations of synthesis of carbon nanotubes in the presence of catalysts by means of direct current plasma jet with the extending channel of an output electrode are presented. Carbon products of synthesis have been investigated at soot pyrolysis by methods of electronic microscopy, termo-gravimetric and the X-ray phase analysis. The structure of carbon nanotubes depending on a sort of plasma-forming gas, its pressure, a consumption of soot and structure of catalysts has been established.*

**PACS:** 52.75.Hn, 52.77.Fv, 61.46.Fg, 68.37.Hk

**Keywords:** carbon nanotubes, plasma jet, electrical arc, synthesis of nanomaterials.

## References

1. E. G. Rakov, *Uspekhi Khimii* **69**, 41 (2000).
2. A. V. Eletsii, *Phys. Usp.* **167**, 945 (1997).
3. L. S. Ying, M. A. — V. Salleh, H. — M. Yusoff, et al. *J. Ind. and Eng. Chemistry* **17**, 367 (2011).
4. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*. **358**, 220 (1992).
5. S. J. Lee, H. K. Baik, J. Yoo, et al., *Diamond and Related Materials* **11**, 914 (2002).
6. K. S. Kim, G. Cota-Sanchez, C. T. Kingston, et al., *J. Phys. D: Appl.* **40**, 2375 (2007).
7. S. Arabzadeh Esfarjani, S. B. Dworkin, J. Mostaghimi, et al., *J. Phys.: Conference Series*. No. 406, 012011 (2012).
8. O. Smiljanic, B. L. Stansfield, J. — P. Dodelet, et al., *Chem. Phys. Lett.* **356**, 189 (2002).
9. M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, et. al., *Appl. Phys.* **A91**, 223 (2008).
10. L. Fulcheri, G. Flamant, F. Fabry, et.al., in *16<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chem.* (Italy. 2003), p. 522.
11. C. — K. Chen, W. L. Perry, H. Xu, et al., *Carbon* **41**, 2555 (2003).
12. E. Kh. Isakaev, O. A. Sinkevich, A. S. Tyuftyaev, et al., *High Temp.* **48**, 105 (2010).
13. E. Kh. Isakaev, O. A. Sinkevich, N. O. Spektor, et al., *High Temp.* **48**, 816 (2010).
14. R. H. Amirov, E. I. Asinovsky, E. Kh. Isakaev, et al., *J. High Temp. Mat. Process* **10**, 197 (2006).
15. B. P. Tarasov, V. E. Muradyan, Y. M. Shul'ga, et al., *Carbon* **41**, 1357 (2003).