

Научная статья

УДК 66.092-977;54.057

DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-3-29-46

## Синтез углеродных наночастиц в реакторе сжатия в атмосфере буферных газов

Борис Семенович Ездин<sup>1</sup>, Сергей Александрович Васильев<sup>2</sup>  
Дмитрий Анатольевич Яценко<sup>3</sup>, Владимир Ефимович Федоров<sup>4</sup>  
Мария Николаевна Иванова<sup>5</sup>, Валерий Владимирович Каляда<sup>6</sup>  
Юрий Вавилович Пахаруков<sup>7</sup>, Фарид Канафеевич Шабиев<sup>8</sup>  
Александр Евгеньевич Зарвин<sup>9</sup>

<sup>1-3,6,9</sup>Новосибирский государственный университет  
Новосибирск, Россия

<sup>7,8</sup>Тюменский государственный университет  
Тюмень, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия

<sup>4,5</sup>Институт неорганической химии СО РАН  
Новосибирск, Россия

<sup>6</sup>daf2@mail.ru

### Аннотация

В работе исследованы физико-химические аспекты газофазного синтеза нанопорошков в циклическом реакторе при сжатии прекурсоров (метан, этилен, ацетилен) в условиях, близких к адиабатическим, в атмосфере буферных одноатомных газов (аргон, гелий, неон). Изучено влияние давления в реакторе и объемного соотношения прекурсор / буферный газ на состав, морфологию и структуру углеродсодержащих частиц, являющихся продуктами пиролиза. Установлено, что полное разложение наблюдается для всех прекурсоров, но при разных условиях. Тепловое разложение метана, имеющего минимальную энтальпию образования, наблюдалось в атмосфере аргона 97,5 % при пиковом давлении более 10 МПа. Обнаружено, что в атмосфере гелия возможности термической релаксации в условиях быстрых реакций ( $< 50$  мс) существенно ограничены: удалось разложить только ацетилен, имеющий максимальную энтальпию образования. Полученные твердые продукты реакций представляют собой черные порошки с плотностью 20–30 мг/см<sup>3</sup>. Порошки исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния, рентгеноструктурного анализа. Частицы – полые или с заполненным центром глобулярные луковичные структуры размером до 100 нм. Рентгеноструктурный анализ показал наличие графитоподобных кристаллитов размерами менее 10 нм во всех образцах. Комбинационное рассеяние показало главным образом sp<sup>2</sup>-гибридизацию углерода. Показаны широкие возможности метода циклического адиабатического сжатия для пиролиза углеводородов с целью производства разнообразных углеродных структур, позволившие осуществить регулируемый выход углеродных наноматериалов с требуемой для практического использования морфологией.

### Ключевые слова

циклический химический реактор, адиабатическое сжатие, пиролиз углеводородов, углеродные наноматериалы, буферный газ

### Благодарности

Экспериментальные работы по получению и исследованию свойств углеродных наноматериалов, кроме РФА, были выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FSUS-2020-0039. Исследование свойств углеродных наноматериалов методом РФА было выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект N121031700321-3. В экспериментах исполь-

© Ездин Б. С., Васильев С. А., Яценко Д. А., Федоров В. Е., Иванова М. Н., Каляда В. В., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Зарвин А. Е., 2022

зовано оборудование ЦКП «Прикладная физика» НГУ. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Отдела прикладной физики Физического факультета НГУ. Измерения проведены на оборудовании ЦКП «ВТАН» отдела АТИЦ НГУ.

*Для цитирования*

Ездин Б. С., Васильев С. А., Яценко Д. А., Федоров В. Е., Иванова М. Н., Каляда В. В., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Зарвин А. Е. Синтез углеродных наночастиц в реакторе сжатия в атмосфере буферных газов // Сибирский физический журнал. 2022. Т. 17, № 3. С. 29–46. DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-3-29-46

## The Synthesis of Carbon Nanoparticles in a Compression Reactor in the Atmosphere of Buffer Gases

Boris S. Ezdin<sup>1</sup>, Sergei A. Vasiljev<sup>2</sup>, Dmitriy A. Yatsenko<sup>3</sup>, Vladimir E. Fedorov<sup>4</sup>  
Mariia N. Ivanova<sup>5</sup>, Valeriy V. Kalyada<sup>6</sup>, Yuri V. Pakharukov<sup>7</sup>, Farid K. Shabiev<sup>8</sup>  
Aleksandr E. Zarvin<sup>9</sup>

<sup>1-3,6,9</sup>Novosibirsk State University  
Novosibirsk, Russia

<sup>7,8</sup>Tyumen State University  
Tyumen, Russia

<sup>3</sup>Boriskov Institute of Catalysis SB RAS  
Novosibirsk, Russia

<sup>4,5</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
Novosibirsk, Russia

<sup>6</sup>daf2@mail.ru

### Abstract

We investigated the physicochemical aspects of the gas-phase nanopowder synthesis using a cyclic compression reactor. Compression of precursors (methane, ethylene, acetylene) under conditions close to the adiabatic ones in the atmosphere of buffer monatomic gases (argon, helium, neon) was used. The influence of pressure in the reactor and volumetric ratio of precursor/buffer gas mixture on the composition, morphology, and structure of carbon-containing particles representing the pyrolysis product was studied. Complete pyrolysis was observed for all studied precursors, but under different conditions. Thermal decomposition of methane, having the minimum enthalpy of formation, was observed in an atmosphere with argon content 97.5 % at a peak pressure more than 10 MPa. Helium showed limited possibilities for thermal relaxation under the conditions of fast reactions (< 50 ms). Only acetylene with the maximum enthalpy of formation was decomposed in the atmosphere of helium. The solid reaction products represented black colored powders with a bulk density of 20–30 mg/cm<sup>3</sup>. The powders were examined by transmission electron microscopy and scanning electron microscopy, Raman scattering and X-ray diffraction analysis. The particles represent globular bulbous structures up to 100 nm in size, either hollow or filled inside. X-ray diffraction analysis showed the presence of a graphite-like structure with crystallite sizes less than 10 nm in all samples. Raman analysis showed mainly sp<sup>2</sup> hybridization of carbon. The cyclic compression method demonstrates wide range of opportunities for the pyrolysis of hydrocarbons aiming at the production of a variety of carbon structures, which enables for the fine tuning in terms of the yield of products of the required morphology for practical use.

### Keywords

cyclic chemical reactor, adiabatic compression, pyrolysis of hydrocarbons, carbon nanomaterials, buffer gas

### Funding

The experimental work on the production and studying the properties of carbon nanomaterials, except for XRD, was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. FSUS-2020-0039. The study of the properties of carbon nanomaterials by XRD was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project N121031700321-3. The work was carried out on the equipment of the Applied Physics Center for Collective Use of the Physics Faculty of the Novosibirsk State University (NSU); measurements were performed on the equipment of the Center for Collective Use “VTAN” in the ATRC department of NSU.

*For citation*

Ezdin B. S., Vasiljev S. A., Yatsenko D. A., Fedorov V. E., Ivanova M. N., Kalyada V. V., Pakharukov Yu. V., Shabiev F. K., Zarvin A. E. The Synthesis of Carbon Nanoparticles in a Compression Reactor in the Atmosphere of Buffer Gases. *Siberian Journal of Physics*, 2022, vol. 17, no. 3, pp. 29–46. DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-3-29-46

## Введение

Разработка новых методов синтеза углеродных наночастиц с особыми физико-химическими свойствами является одним из перспективных направлений нанотехнологий. Интерес к углеродным структурам, особенно к наноструктурам, определяется все возрастающими возможностями их применения в различных технологиях. Для чистого углерода известно несколько аллотропных модификаций. К аморфному углероду можно отнести уголь, сажу, нанопену; к кристаллическим аллотропам – нанотрубки, алмаз, фуллерены, графит, лонсдейлит, карбин. Получение углеродных структур в присутствии катализаторов, применение в качестве прекурсоров веществ, содержащих другие элементы, позволяет получать нанотрубки с внутренними включениями металлов [1], фуллерены с различными атомами, заполняющими внутренние пустоты [2], углеродные core-shell структуры с металлами, оксидами металлов, кремнием [3] и прочие углеродные структуры.

Углеродные нанотрубки находят все большее применение в конструкционных и инструментальных материалах, в производственных технологиях, триботехнике, электронной технике, в сфере защиты поверхности материалов, медицины, биотехнологий, военном деле и др. [4]. Перспективно применение фуллеренов в фотовольтаике [5], фотокатализе [6], в топливных элементах [7], мембранных технологиях [8], в биологии и медицине [9], в качестве нанодобавки для полимерных композитов [10]. Материалы на базе графена могут применяться в хранении энергии [11], в газовых детекторах [12], в электронных приборах [13], в плазмонике [14] и др. Core-shell структуры представляют интерес для электрохимического хранения энергии [3], триботологии [15] и в нефтедобывающей промышленности – для повышения нефтеотдачи [16].

Для синтеза аллотропов углерода, представляющих интерес в той или иной сфере, используются различные экспериментальные и промышленные технологии. Для получения нанотрубок и фуллеренов применяются химические реакторы проточного типа с дуговым разрядом [17]. Нанопены [18] и нанотрубки [19] получают методом лазерной абляции углеродной мишени в вакууме. Пиролиз углеводородов применяется для синтеза различных углеродных структур, в частности, наносфер с графитовой оболочкой [20].

Каждый из методов имеет свои недостатки и свои преимущества, многие из которых еще только предстоит определить в ходе экспериментов и промышленных апробаций, поскольку практическое использование многих углеродных структур находится на начальном этапе.

## 1. Экспериментальная методика

В настоящей работе для синтеза наноматериалов в газофазном процессе использовалось пиролизное разложение углеводородов в химическом реакторе циклического сжатия. Этот метод обеспечивает однородность условий в реакторном объеме, позволяет менять условия синтеза в широком диапазоне параметров, и тем самым позволяет контролировать морфологию и размер получаемых нанопорошков. Предлагаемый метод проточного циклического сжатия реагентов новый, масштабируемый, ориентированный на получение нанопорошков в количествах, необходимых для промышленных целей.

Реактор представляет собой тепловую машину циклического действия (рис. 1) [21], в которой осуществляется сжатие реакционной смеси парой «поршень – цилиндр» до температуры и давления, необходимых для быстрого протекания химических реакций. В стадии расширения продукты реакций охлаждаются, происходит их закалка, в результате чего кристаллизуются

ся твердые продукты, которые выводятся из реакторного объема вместе с газообразной составляющей (водород, буферный газ и непрореагировавший прекурсор).

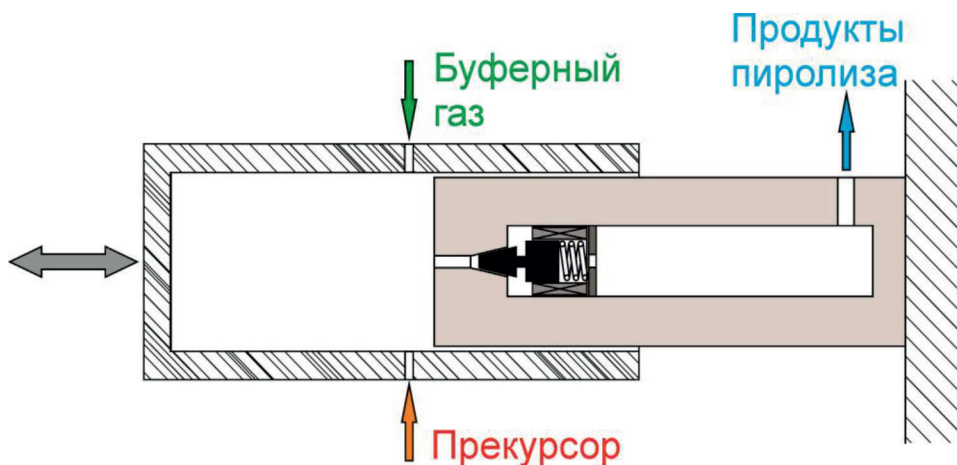


Рис.1. Схема реактора циклического сжатия  
Fig. 1. Scheme of a cyclic compression reactor

Кинематические схемы тепловых машин циклического действия хорошо проработаны и используются во многих современных устройствах. Так, в работе [22] применялся реактор вида «поршень – цилиндр» для пиролиза силана. В работе [23] исследовали пиролиз ацетилена в реакторе сжатия при давлениях до 0,9 МПа. Реакция осуществлялась в атмосфере гелия, благодаря чему достигалась адиабатичность процесса и температура 750 °С, что позволило получить углеродные наночастицы с атомами в  $sp^2$ -гибридизации. В работе [24] приведены результаты конверсии метана в этилен в реакторе сжатия со свободным поршнем при температуре 900–1600 К и давлении вплоть до 46 МПа. В качестве важного преимущества указано протекание реакций в отсутствие катализаторов, использование которых существенно удорожает процесс в случае промышленного применения. Однако использование адиабатического сжатия для получения наноматериалов в однократном процессе [22; 23] позволило получить незначительное количество продукта, достаточное лишь для исследовательских задач без возможности технологического применения метода. В работе [25] приведен более полный обзор использования реакторов вида «поршень – цилиндр» для синтеза и разложения различных углеводородов.

Выбор в пользу системы «поршень – цилиндр» объясняется существенным потенциалом с точки зрения промышленного применения, благодаря современному технологическому состоянию в мире. Кроме того, конструкция нашего реактора защищена патентом [26]. Специальное покрытие стенок цилиндра обеспечивает пониженное трение и существенное снижение утечки газов из реакторной зоны в отсутствие смазочных материалов.

Для повышения температуры в реакторном объеме применялось адиабатическое сжатие в атмосфере буферных одноатомных газов: гелия, неона, аргона. В качестве прекурсоров использовались метан, ацетилен, этилен, моносилан. Диаметр поршня и максимальный объем реактора составляли, соответственно, 47 мм и ~0,35 л. Максимальная степень сжатия – 100. Частота хода поршня относительно цилиндра –  $\leq 10$  Гц. Давление в реакторе измерялось градуированным тензодатчиком. Выпуск продуктов реакции осуществлялся в каждом цикле сжатия с помощью клапана с регулируемым по давлению открытием.

Состав газовых прекурсоров и газовых продуктов реакции контролировался в режиме реального времени универсальным газоанализатором UGA-200. На рисунке 2 представлена типичная диаграмма газовых продуктов реакции.



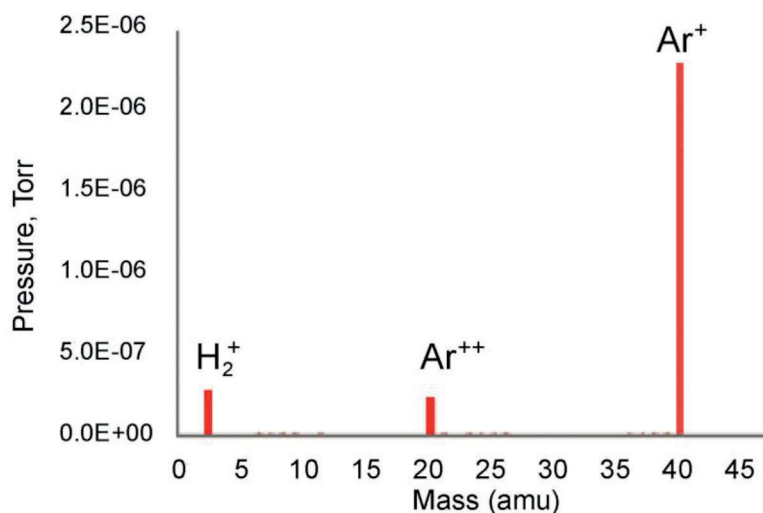


Рис. 2. Типичная диаграмма содержания газовых продуктов с аргоном в качестве буферного газа

Fig. 2. Typical diagram of gaseous reaction products with argon as buffer gas

В таблице 1 представлены исследовавшиеся образцы с указанием условий их получения.

Таблица 1

Образцы продуктов пиролиза углеводородов и условия их получения

Table 1

Samples of Hydrocarbon Pyrolysis Products and Conditions for Their Production

	Прекурсор	Энтальпия образования прекурсора, кДж/моль*	Содержание прекурсора	Буферный газ	Содержание буферного газа	Макс. давление, МПа	Степень разложения прекурсора ±2 %
Образец 1	CH <sub>4</sub>	-74,9	5 %	Ar	95 %	10,0	88 %
Образец 2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,5	5 %	Ar	95 %	8,0	98 %
Образец 3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		10 %	Ar	90 %	10,0	90 %
Образец 4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	226,7	28 %	Ne	72 %	3,5	82 %
Образец 5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		28 %	Ne	72 %	5,5	91 %
Образец 6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		28 %	Ne	72 %	7,2	96 %
Образец 7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		28 %	Ne	72 %	9,0	97 %
Образец 8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		17 %	Ne/He	45 %/38 %	7,5	88 %

\* Данные NIST: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

Образцы, представленные в таблице 1, а также ряд образцов, не упомянутых в данной статье, позволяют выявить качественную зависимость степени разложения от состава прекурсора и буферного газа, содержания прекурсора в газовой смеси, давления и энтальпии образования прекурсора. Повышение давления и энтальпии образования приводят к увеличению внутренней энергии газовой смеси и, как следствие, к росту степени переработки прекурсора. Увеличение содержания прекурсора в газовой смеси уменьшает показатель адиабаты газовой смеси, что приводит к снижению максимальной температуры и, соответственно, степени переработки прекурсора. Довольно неочевидной оказалась зависимость степени переработки прекурсора от состава буферного газа, ведь показатель адиабаты у них одинаковый, и, с точки зрения тер-

модинамики, все эти газы равнозначны. В порядке увеличения переработки их можно разместить в последовательности  $He \rightarrow Ne \rightarrow Ar$ . Мы связываем это с двумя факторами. Во-первых, именно в таком порядке эти газы соотносятся по атомным массам  $4 \rightarrow 20 \rightarrow 40$  а. е. м. Кроме того, в таком же порядке идут и их радиусы:  $0,57 \rightarrow 0,63 \rightarrow 1,30$  радиусов Бора [27]. Соответственно, отличаются сечения столкновений. Мы предполагаем, что в неравновесных условиях быстропротекающих реакций разложения прекурсора и синтеза углеродных частиц относительно малая масса и сечение столкновений атомов гелия существенно ограничивают кинетику теплопередачи между буферным газом и прекурсором, что должно приводить к недогреву прекурсора и снижению степени его переработки по сравнению с аргоном. Неон при этом занимает промежуточное положение между гелием и аргоном. Проверка этого предположения не является предметом данной статьи.

### 1. Результаты исследования наноматериалов. Микроскопия

Исследование проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония), работающим при ускоряющем напряжении 200 кВ (ТЕМ-микроскопия). Цифровая обработка полученных электронно-микроскопических изображений с расчетом наблюдаемых межплоскостных расстояний по Фурье-анализу области производилась в программе GatanDigitalMicrograph. Частицы образцов наносились диспергированием взвеси в спирте на медные подложки с использованием ультразвукового диспергатора.

Синтезированные углеродные наночастицы в основном представляли собой сферические луковичные структуры и частицы неправильной формы. На рисунке 3 представлены характерные изображения углеродных луковичных структур с внутренними полостями и без полостей для образца 1 (табл. 1). На фотографии видны более мелкие слоистые структуры, расстояния между которыми составляют  $3\text{--}4 \text{ \AA}$  (рис. 4), что соответствует межслоевым расстояниям мультислойных луковичных и тубулярных углеродных структур.

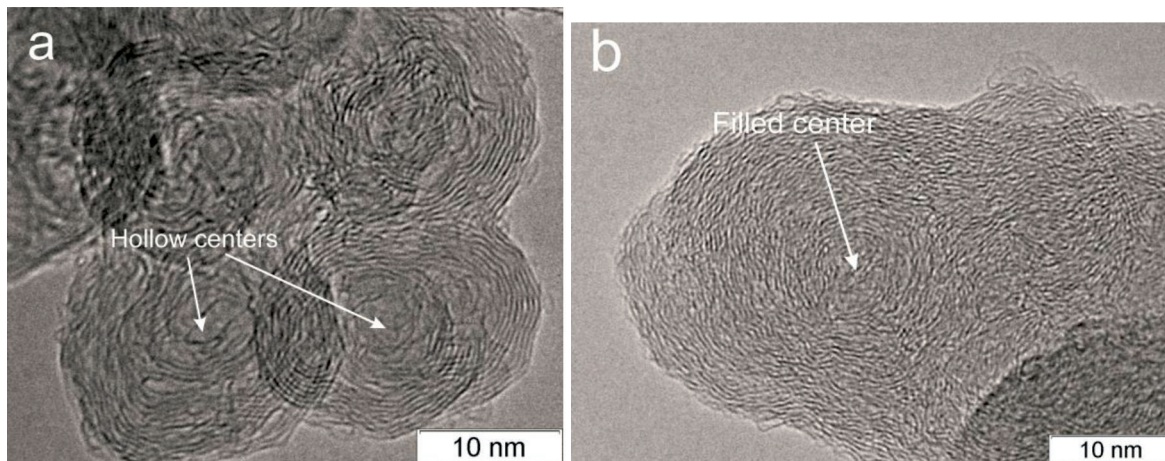


Рис. 3. ТЕМ-изображения углеродных наночастиц образца 1 с внутренними полостями (а) и без них (б)  
Fig. 3. TEM images of soot globules of carbon nanoparticles of the sample 1 with (a), and without (b) internal cavities

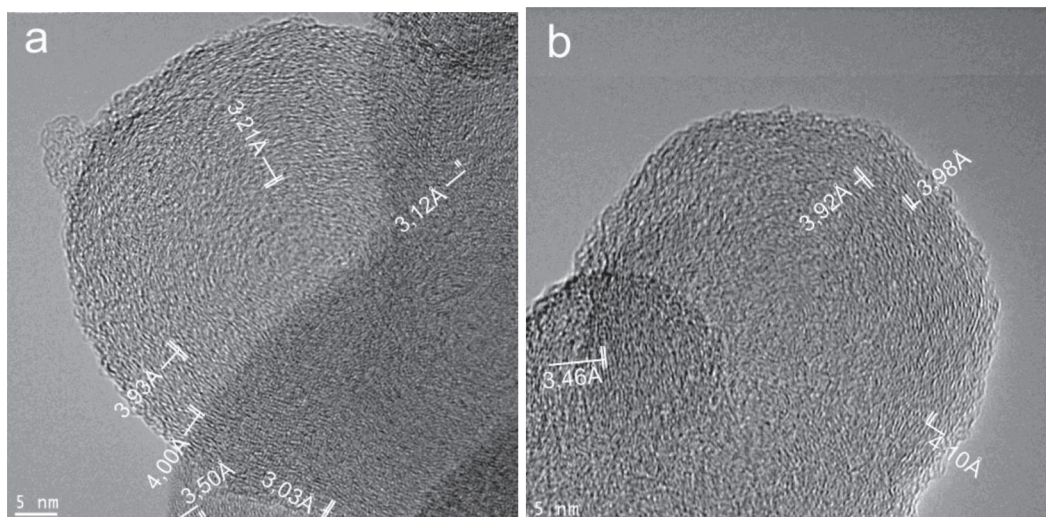


Рис. 4. ТЕМ-изображения углеродных наночастиц: а) образец 6, б) образец 5  
 Fig. 4. TEM images of carbon nanoparticles: a) sample 6, b) sample 5

Основные размеры частиц находятся в диапазоне 20–50 нм. На рисунке 5 представлена характерная гистограмма распределения частиц по размерам для образцов 2–4.

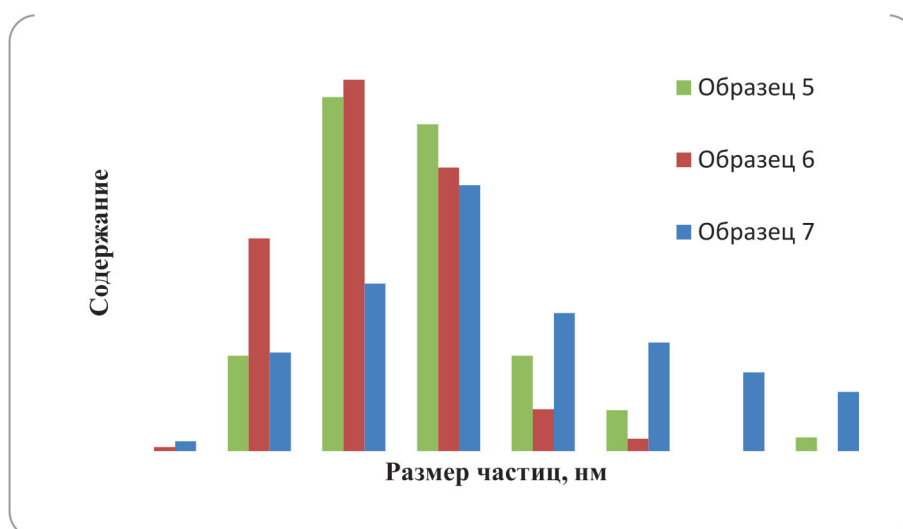


Рис. 5. Распределение частиц по размерам для образцов 5–7  
 Fig 5. The size distribution, nm, of particles synthesized for samples 5–7

На рисунке 5 видно, что максимум частиц по размерам для образцов 5 и 6 находится в области 30–40 нм, тогда как для образца 7 он смещается в область 40–50 нм. Образец 7 был получен при более высоком давлении (9 МПа). Повышение давления приводит к тому, что в реакторе реализуются более высокотемпературные условия на более длительное время, что должно приводить к увеличению времени синтеза наночастиц и, соответственно, их укрупнению.

## 2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Образцы углеродных наночастиц исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии). Использовался спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым жидким азотом ПЗС-матричным детектором и установка микро-комбинационного рассеяния на базе оптического микроскопа VX41 (Olympus, Япония). Спектральное разрешение обеспечивалось не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ . Образцы возбуждались линией аргонового лазера с длиной волны  $514,5 \text{ нм}$ . Лазерное излучение было линейно поляризованным. Поляризация рассеянного света не анализировалась. Во избежание нагрева порошков диаметр пятна составлял  $50 \text{ мкм}$ , мощность лазерного излучения, достигающего образца, составляла  $1 \text{ мВт}$ . Использовался объектив микроскопа с десятикратным увеличением. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния.

Характеризация углеродных наночастиц спектроскопией комбинационного рассеяния показывает у всех образцов ярко выраженные пики  $D$  и  $G$ . На рисунке 6 показаны типичные рамановские спектры углеродных наночастиц на примере образцов 2 и 3. Сильный пик  $G$  (Graphite) ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о наличии  $sp^2$ -гибридизации и о значительном количестве графеновой составляющей. Пик  $D$  около  $1335 \text{ см}^{-1}$  одни исследователи связывают с наличием дефектов и неоднородностей графеновых структур (Disorder) и вкладом границ графеновых структур [28], тогда как другие соотносят его с алмазной  $sp^3$ -гибридизацией углерода (Diamond) [29]. Существуют различные методики для оценки дефектности углеродных структур по соотношению пиков  $D$  и  $G$ . В работе [30] предложена формула, позволяющая вычислить характерный размер упорядоченных графеновых структур по соотношению интенсивностей пиков  $D$  и  $G$ :

$$L_a = C(\lambda) \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $I_D$  и  $I_G$  – амплитудные интенсивности полос в максимуме;  $C(\lambda)$  – константа, зависящая от длины волны возбуждения,  $C(514 \text{ нм}) = 4,4 \text{ нм}$ . В работе [31] предложено вычислять эту величину по соотношениям интегральных интенсивностей пиков:

$$L_a = \frac{560}{E^4} \cdot \left(\frac{I_D^*}{I_G^*}\right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $I_D^*$  и  $I_G^*$  – интегральные интенсивности пиков  $D$  и  $G$ ;  $E$  – энергия возбуждающего фотона ( $E = 2,4 \text{ эВ}$  для  $514 \text{ нм}$ ).

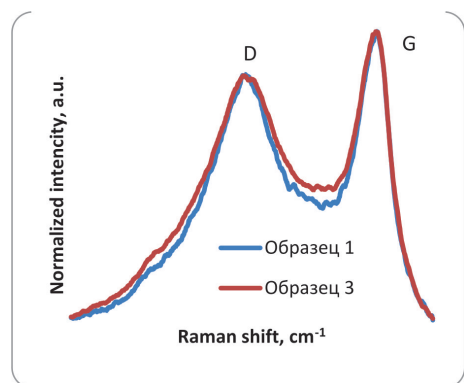


Рис. 6. КР-спектры наночастиц образцов 1 и 3 в области  $1\,000\text{--}1\,600 \text{ см}^{-1}$   
 Fig. 6. Raman spectra of carbon nanoparticles of samples 1 and 3 in the range of  $1,000\text{--}1,600 \text{ cm}^{-1}$

Формулы (1) и (2) дают схожие результаты, если площадь под пиком  $D$  больше площади под пиком  $G$  примерно в четыре раза. Полученные нами рамановские спектры наночастиц



при различных давлениях и с различными прекурсорами показывают двукратную разницу в оценке графеновых структур по формулам (1) и (2) – 5 и 10 нм соответственно. В работе [32] отмечено наличие существенных расхождений между формулами (1) и (2) при размерах кристаллических углеродных структур менее 15–20 нм, что соответствует и нашим образцам.

В работе [33] предложена методика аппроксимации пиков рамановских спектров пятью гауссовыми компонентами. На рисунке 7 представлено аналогичное разложение на гауссовы компоненты графиков, представленных на рисунке 6. Как отмечается в [33], «использование гауссовой формы для отдельных компонент представляется оправданным, поскольку она описывает неоднородное уширение спектральных полос, свойственное неупорядоченным структурам».

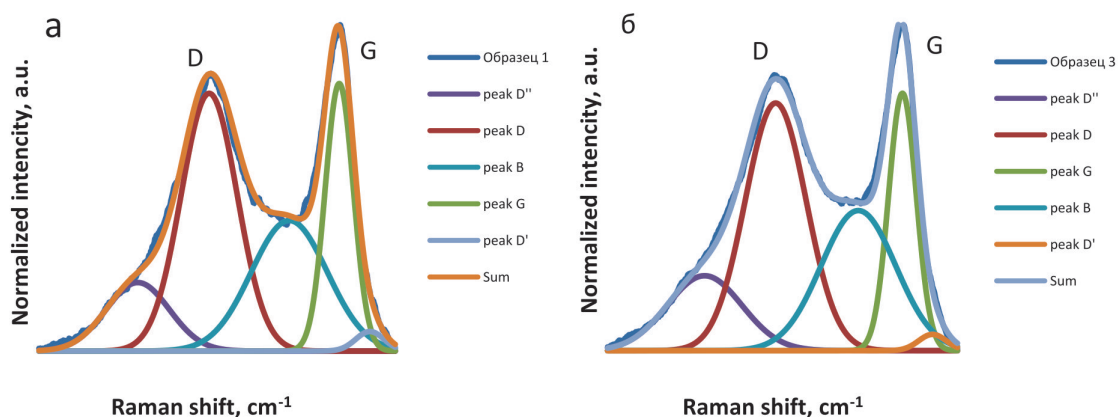


Рис. 7. Разложение рамановских спектров рис. 6 на гауссовы компоненты: а) для образца 1; б) для образца 3  
Fig. 7. Decomposition of the Raman spectra of Fig. 6 into Gaussian components: а) for the sample 1; б) for the sample 3

Аппроксимация пятью гауссовыми компонентами удовлетворительно описывает измеренные значения. Данные приведены в таблице 2. Нормировка значений аппроксимации проводилась на максимальное экспериментальное значение. Среднеквадратичные отклонения данных аппроксимации и измеренных значений составляют 1,8 и 1,5 % для рисунков 7а и 7б соответственно. Пики *G* приходятся на частоту 1 590 см<sup>-1</sup>, а пики *D* – на частоту 1 334–1 337 см<sup>-1</sup>. Пик *D'* связан с наличием дефектов в виде дислокаций и оборванных С–С связей гексагона графенового листа [34]. Поскольку интенсивность его незначительна, таких дефектов меньше всего. Пик *D''* связан с вкладами из областей вблизи точки *K* границы зоны Бриллюэна из-за селективно правильной релаксации, возникающей из-за топологических дефектов [35–37]. Обращает на себя внимание наличие пика *B* на 1 500 см<sup>-1</sup>. Этот пик появляется как результат разложения на гауссовы компоненты. Даже если его присутствие отражает недостаток такого разложения и имеет место лишь уширение пиков *D* и *G* по сравнению с гауссовым распределением, это уширение должно объясняться физическими эффектами. Обычно бездисперсную полосу в области ~1 530 см<sup>-1</sup> связывают с колебаниями аморфных углеродных структур в виде неупорядоченных атомов углерода с sp<sup>3</sup>-гибридизацией вне и между графеновых слоев [38]. Богданов [32] отмечает, что присутствие пяти- и семичленных углеродных колец, а возможно, даже целых кластеров на их основе также может приводить к появлению этой полосы, которая у него отмечается как полоса *A*. Кроме того, возможны также искривления графеновых слоев и их повороты друг относительно друга. Такие структурные изменения должны приводить к дополнительным напряжениям углеродных связей и давать полосы в КР-спектре со сдвигом относительно основных пиков *D* и *G*. Так, цилиндрическое искривление графеновых слоев в однослойных углеродных нанотрубках приводит к появлению полосы *G'*, сдвинутой в сторону более низкой частоты от пика *G* [39]. При этом в многослойных нанотрубках из-за разной



кривизны слоев возникает множество близко расположенных мод, что отражается не отдельным пиком, а уширением пика  $G$  в области более низких частот. Сферическое искривление углеродного слоя в фуллеренах  $C_{60}$  дает моды  $A_g(2)$  и  $G_g(6)$  с экспериментальными данными частот 1 470 и 1 497–1 525  $\text{см}^{-1}$  [40]. Фуллерены же могут иметь непосредственное отношение к углеродным наночастицам. Березкин [41] утверждает, что они могут являться зародышами углеродных наночастиц.

Таблица 2

Характеристики гауссовых компонент разложения рамановских спектров, представленных на рисунке 7

Table 2

Characteristics of Gaussian Components of Decomposition of the Raman Spectra on Figure 7

Пик	Образец 1					Образец 3				
	Рамановский сдвиг, $\text{см}^{-1}$	Нормированная амплитуда пика, %	Дисперсия $\cdot 10^4$	Амплитудное отношение $I_D/I_G$	Интегральное отношение $I_D/I_G$	Рамановский сдвиг, $\text{см}^{-1}$	Нормированная амплитуда пика, %	Дисперсия $\cdot 10^4$	Амплитудное отношение $I_D/I_G$	Интегральное отношение $I_D/I_G$
$D''$	1195	21,0	1,30	0,96	1,85	1195	23	0,90	0,96	2,06
$D$	1334	78,7	1,65			1337	76	1,35		
$B$	1496	40,0	0,90			1502	43	0,90		
$G$	1590	82,0	6,54			1590	79	6,54		
$D'$	1650	5,9	6,54			1650	5	6,54		

Размер углеродных структур для образца 1 по формуле (1) составляет  $L_a = 4,6$  нм, а по формуле (2)  $L_a = 9,1$  нм. Для образца 3 эти величины  $L_a = 4,6$  нм и  $L_a = 8,2$  нм соответственно.

#### 4. Рентгеновский дифракционный анализ

Для экспериментального исследования структурных особенностей образцов был применен рентгенофазовый анализ (РФА). Дифракционные картины были получены на автоматическом дифрактометре Philips PW 1830/1710 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , графитовый монохроматор).

Дифрактограммы образцов 1 и 3 представлены на рисунке 8, а образцов 2, 3, 5 и 6 – на рисунке 9.

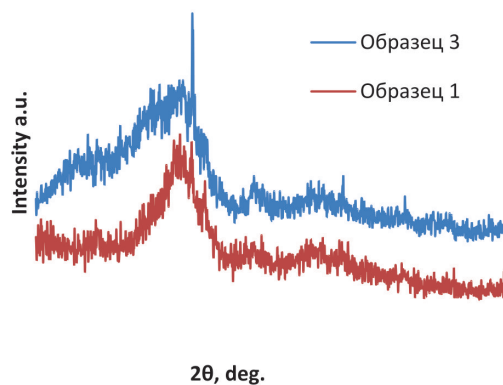


Рис. 8. Рентгеновские дифракционные картины для образцов 1 (красный) и 3 (синий)

Fig. 8. X-ray diffraction patterns for the samples 1 (red) and 3 (blue)

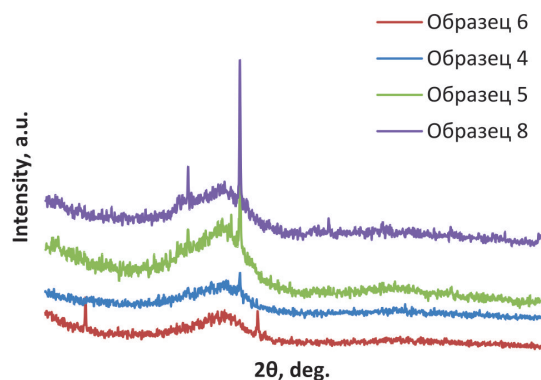


Рис. 9. Рентгеновские дифракционные картины для образцов 6 (красный), 4 (синий), 5 (зеленый) и 8 (фиолетовый)

Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the samples 6 (red), 4 (blue), 5 (green) and 8 (violet)

Все дифрактограммы имеют широкие рефлексы на  $26^\circ$  и  $43^\circ$ , что соответствует индексам Миллера 002 и 100 для графита и указывает на наличие ультрадисперсных углеродных кристаллитов. Узкие пики могут свидетельствовать о наличии крупнокристаллических включений: в том числе рефлекс на  $26,5^\circ$ , проявляющий себя на большей части дифракционных картин, скорее всего, соответствует фазе графита.

Для определения структурных характеристик образцов спектры раскладывались на составляющие с использованием ПО Fytk 1.2.9 [42]. Структурные характеристики вычислялись по формулам [43; 44]:

- расстояние между углеродными сетками  $d_{002} = \lambda/2\sin\theta_{002}$ ;
- толщина слоя  $L_c = 0,89\lambda/\beta_{002}\cos\theta_{002}$ ;
- диаметр углеродного слоя  $L_a = 1,84\lambda/\beta_{100}\cos\theta_{100}$ .

Характерные размеры для образцов 1 и 3, представленных на рисунке 8, составили  $L_c \sim 1$  нм и  $L_a \sim 2$  нм, усредненные межплоскостные расстояния  $d_{002} \sim 3,5$  Å. Следует отметить, что оценка размеров упорядоченных углеродных структур с помощью рентгеноструктурного анализа дает в несколько раз меньшие величины, чем анализ спектров комбинационного рассеяния. Такое расхождение может быть связано с особенностями РФА и КР. При оценке размеров кристаллитов методом РФА преимущественно учитывается размер, на котором соблюдается дальний порядок атомов углеродной структуры. Напрямую из законов дифракции определяется протяженность областей их когерентного рассеяния. Для методики КР вклад в размер частиц дают не только структуры с дальним порядком атомов, но и структуры, имеющие некоторые отклонения от него, такие как изгибы, смещения между графеновыми слоями как в плоскости слоев, так и в перпендикулярном направлении, повороты между слоями и т. п., которые и наблюдаются на фотографиях микроскопии.

## Выводы

В работе исследовано влияние внешних параметров (давление, концентрация прекурсоров, химический состав буферных газов и др.) на пиролиз метана этилена и ацетилена в атмосфере буферных инертных газов при близких к адиабатическим условиям сжатия и последующий синтез углеродных наночастиц. Применение буферных одноатомных газов за счет высокого показателя адиабаты позволяет проводить пиролиз простых углеводородов, в частности, метана при относительно невысоких степенях сжатия и давлениях. Состав буферного газа оказывает значительное влияние на пиролиз в существенно нестационарных и неравновесных условиях цикла сжатия-расширения. В диапазоне рабочих давлений  $< 11$  МПа в аргоне, самом тяжелом из применявшихся буферных газов, удалось разложить все рассмотренные углеводороды, тогда как в гелии пиролиз был осуществлен только для ацетилена, имеющего самую большую энтальпию образования. Эксперименты показали качественную зависимость

необходимого давления и процентного содержания прекурсоров в газовой смеси для полного пиролиза от энтальпии образования исходного сырья.

Следующий за пиролизом синтез приводит к образованию углеродных наночастиц. Время цикла ~50 мс достаточно для того, чтобы газовая смесь успела нагреться до температур, необходимых для проведения пиролиза, и прошел синтез с образованием углеродных глобулярных структур размером 20–50 нм. Повышение давления приводит к увеличению содержания частиц с размерами 50–100 нм.

Для изучения характеристик углеродных наночастиц были использованы: просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурный анализ. Микроскопия, КР и рентгеноструктурный анализ показывают значительное содержание аморфной фазы. Но КР и РФА также показывают, что имеются кристаллические включения размером несколько нанометров.

Результаты оказались воспроизводимыми по химическому составу и физическим свойствам (кристаллиты, аморфное состояние) синтезированного продукта. Подбор параметров синтеза обеспечивает высокую (практически полную) степень переработки исходных реагентов. Синтезированный продукт не содержит технологических загрязнений, химическая чистота определяется степенью очистки исходных реагентов. Метод демонстрирует высокую производительность и, являясь одностадийным, не требует последующей химической обработки, дезагрегации или функционализации наночастиц. Результаты исследований показали возможность тонкой настройки процесса синтеза наноматериалов для целевого использования в конкретных практических задачах.

#### Список литературы

1. **Sano N., Akazawa H., Kikuchi T., Kanki T.** Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen // *Carbon*. 2003. Vol. 41. Pp. 2159–2179.
2. **Murphy D. W., Rosseinsky M. J., Fleming R. M., Tycko R., Ramirez A. P., Haddon R. C., Siegrist T., Dabbagh G., Tully J. C., Walstedt R. E.** Synthesis and characterization of alkali fullerides: AXC60 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1992. Vol. 53. P. 1321.
3. **Feng H., Tang L., Zeng G., Tang J., Deng Y., Yan M., Liu Y., Zhou Y., Ren X., Chen S.** Carbon-based core-shell nanostructured materials for electrochemical energy storage // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6. Pp. 7310–7337.
4. **Третьяков Ю. Д.** Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // *Успехи химии*. 2009. Т. 78, № 9. С. 867–888.
5. **Yan J., Saunders B.R.** Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. Pp. 43286–43314.
6. **Zhang L., Wang Y., Xu T., Zhu S., Zhu Y.** Surface hybridization effect of C60 molecules on TiO<sub>2</sub> and enhancement of the photocatalytic activity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010. Vol. 331. Pp. 7–14.
7. **Saga S., Matsumoto H., Saito K., Minagawa M., Tanioka A.** Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 176. Pp. 16–22.
8. **Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M., Trchová M., Šlouf M., Urbanová M., Brus J., Brozová L., Pientka Z.** Structure and Pervaporation Properties of Poly(phenylene-isophthalamide) Membranes Modified by Fullerene C60 // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2009. Vol. 294. Pp. 432–440.

9. **Sijbesma R., Srdanov G., Wudl F., Castoro J. A., Wilkins C., Friedman S. H., DeCamp D. L., Kenyon G.L.** Synthesis of a fullerene derivative for the inhibition of HIV enzymes // *Journal of the American Chemical Society*. 1993. Vol. 115. Pp. 6510–6512.
10. **Penkova A. V., Acquah S. F. A., Piotrovskiy L. B., Markelov D. A., Semisalova A. S., Kroto H. W.** *Russian Chemical Reviews*, 86 (2017) 530–566.
11. **Viculis L. M., Mack J. J., Kaner R. B.** A chemical route to carbon nanoscrolls // *Science*. 2003. Vol. 299. P. 1361.
12. **Berger C., Song Z., Li T., X Li., Ogbazghi A. Y., Feng R., Dai Z., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., de Heer W. A.** Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics // *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. Vol. 108. Pp. 19912–19916.
13. **Wang S., Ang P. K., Wang Z., Tang A. L. L., Thong J. T. L., Loh K. P.** High Mobility, Printable, and Solution-Processed Graphene Electronics // *Nano Letters*. 2010. Vol. 10. Pp. 92–98.
14. **Fei Z., Rodin A. S., Andreev G. O., Bao W., McLeod A. S., Wagner M., Zhang L. M., Zhao Z., Thiemens M., Dominguez G., Fogler M. M., Castro Neto A. H., Lau C. N., Keilmann F., Basov D. N.** Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infra red nano-imaging // *Nature*. 2012. Vol. 487. Pp. 82–85.
15. **Chen H., Zhang L., Li M., Xie G.** Synthesis of Core–Shell Micro/Nanoparticles and Their Tribological Application: A Review // *Materials*. 2020. Vol. 13. P. 4590.
16. **Ezdin B., Pakharukov Yu., Kalyada V., Shabiev F., Zarvin A., Yatsenko D., Safargaliev R., Ichshenko A., Volodin V.** The novel method of synthesis of nanostructured materials for the enhancing recovery in oil displacement technologies // *Catalysis Today*. 2021.
17. **Iijima S.** Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. Pp. 56–58.
18. **Rode A. V., Hyde S. T., Gamaly E. G., Elliman R. G., McKenzie D. R., Bulcock S.** Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation // *Appl. Phys. A*. 1999. Vol. 69. Pp. 755–758.
19. **Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E.** Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization // *Chemical Physics Letters*. 1995. Vol. 243. Pp. 49–54.
20. **Jin Y. Z., Gao C., Hsu W. K., Zhu Y., Huczko A., Bystrzejewski M., Roe M., Lee C. Y., Acquah S., Kroto H., Walton D. R. M.** Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons // *Carbon*. 2005. Vol. 43. Pp. 1944–1953.
21. **Ezdin B. S., Fedorov V. E., Nikiforov A. A., Zarvin A. E., Mishchenko I. V., Kalyada V. V., Khodakov M. D.** New compression reactor for hyperbaric hydrocarbon conversion // *Nonequilibrium Processes in Plasma, Combustion and Atmosphere* / Ed. by A. M. Starik and S. M. Frolov. Moscow: TORUS PRESS Ltd., 2012. Pp. 179–182.
22. **Morrison P. W., Reimer J. A.** Silane pyrolysis in a piston reactor // *AIChE J.* 1989. Vol. 35. Pp. 793–802.
23. **Fedoseeva Y. V., Popov K. M., Pozdnyakov G. A., Yakovlev V. N., Sen'kovskiy B. V., Bulusheva L. G., Okotrub A. V.** Structure of carbon nanoparticles synthesized by adiabatic compression of acetylene and their application in supercapacitors // *Journal of Structural Chemistry*. 2017. Vol. 58. Pp. 1196–1204.
24. **Slotboom Y., Roosjen S., Kronberg A., Glushenkov M., Kersten S. R. A.** Methane to ethylene by pulsed compression // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 414. P. 128821.
25. **Ashok A., Katebah M. A., Linke P., Kumar D., Arora D., Fischer K., Jacobs T., Al-Rawashdeh M.** Review of piston reactors for the production of chemicals // *Rev. Chem. Eng.* 2021. doi: 10.1515/revce-2020-0116.
26. **Никифоров А. А., Ездин Б. С., Куприков М. Ю.** Химический реактор сжатия. RU2640079. 2017.
27. **Mann J. B.** Atomic Structure Calculations II. Hartree-Fock wave functions and radial expectation values: hydrogen to lawrencium. LA-3691, Los Alamos Scientific Laboratory, USA, 1968.

28. **Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R.** Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. Pp. 1276–1291.
29. **Тихомиров С., Кимстач Т.** Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // *Аналитика.* 2011. Т. 1, № 1. С. 28.
30. **Knight D. S., White W. B.** Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* 1989. Vol. 4. Pp. 385–393.
31. **Cancado L. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L. N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M. A.** General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 163106.
32. **Богданов К. В.** Резонансная рамановская спектроскопия наноуглеродных материалов. Дис... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2014. <https://vak.minobrnauki.gov.ru/advert/174830>.
33. **Сморгонская Э. А., Звонарева Т. К., Иванова Е. И., Новак И. И., Иванов-Омский В. И.** Однофононные рамановские спектры углерода в композитных пленках, полученных модифицированием аморфного гидрированного углерода медью и кобальтом // *Физика твердого тела.* 2003. Т. 45, вып. 9. С. 1579.
34. **Wu J. B., Lin M. L., Cong X., Liu H. N., Tan P. H.** Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. Pp. 1822–1873.
35. **Harris P. J. F., Burian A., Duber S.** High-resolution electron microscopy of a microporous carbon // *Philosophical Magazine Letters.* 2000. Vol. 80. Pp. 381–386.
36. **Harris P. J. F.** Fullerene-related structure of commercial glassy carbons // *Philosophical Magazine.* 2004. Vol. 84. Pp. 3159–3167.
37. **Galakhov V. R., Buling A., Neumann M., Ovechkina N. A., Shkvarin A. S., Semenova A. S., Uimin M. A., Yermakov A. Ye., Kurmaev E. Z., Vilkov O. Y., Boukhvalov D. W.** Carbon States in Carbon-Encapsulated Nickel Nanoparticles Studied by Means of X-Ray Absorption, Emission, and Photoelectron Spectroscopies // *J. Phys. Chem. C.* 2011, Vol. 115. Pp. 24615–24620.
38. **Ungár T., Gubicza J., Trichy G., Pantea C., Zerda T. W.** Size and shape of crystallites and internal stresses in carbon blacks // *Composites Part A: Applied Science and manufacturing.* 2005. Vol. 36(4). Pp. 431–436.
39. **Соколовский Д. И.** Электрофизические свойства и спектроскопия комбинационного рассеяния жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях. Дис... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 2019. <https://vak.minobrnauki.gov.ru/advert/100047131>.
40. **Kuzmany H., Pfeiffer R., Hulman M., Kramberger C.** Raman Spectroscopy of Fullerenes and Fullerene-Nanotube Composites // *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* Vol. 362, Vol. 1824, Raman Spectroscopy in Carbons: From Nanotubes to Diamond (Nov. 15, 2004). Pp. 2375–2406.
41. **Berezkin V. I.** Fullerenes as nuclei of carbon black particles // *Physics of the Solid State.* 2000. Vol. 42. Pp. 580–585.
42. **Wojdyr M.** Fityk: a general-purpose peak fitting program // *J. Appl. Cryst.* 2010. Vol. 43. Pp. 1126–1128.
43. **Meng J., Li S., Niu J.** Crystallite structure characteristics and its influence on methane adsorption for different rank coals // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4. Pp. 20762–20772.
44. **Xiong Y., Jin L., Yang H., Li Y., Hu H.** Insight into the aromatic ring structures of a low-rank coal by step-wise oxidation degradation // *Fuel Processing Technology.* 2020. Vol. 210. P. 106563.



## References

1. Sano N., Akazawa H., Kikuchi T., Kanki T. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen. *Carbon*, 2003, vol. 41, pp. 2159–2179.
2. Murphy D. W., Rosseinsky M. J., Fleming R. M., Tycko R., Ramirez A. P., Haddon R. C., Siegrist T., Dabbagh G., Tully J. C., Walstedt R. E. Synthesis and characterization of alkali fullerenes: AXC60. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1992, vol. 53, p. 1321.
3. Feng H., Tang L., Zeng G., Tang J., Deng Y., Yan M., Liu Y., Zhou Y., Ren X., Chen S. Carbon-based core-shell nanostructured materials for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, pp. 7310–7337.
4. Tratyakov Yu. D. et al. Main areas of fundamental and oriented research of nanomaterials. *Uspekhi Khimii*, 2009, vol. 78, no. 9, pp. 867–888. (in Russ.)
5. Yan J., Saunders B. R. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, pp. 43286–43314.
6. Zhang L., Wang Y., Xu T., Zhu S., Zhu Y. Surface hybridization effect of C60 molecules on TiO<sub>2</sub> and enhancement of the photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, vol. 331, pp. 7–14.
7. Saga S., Matsumoto H., Saito K., Minagawa M., Tanioka A. Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 176, pp. 16–22.
8. Penkova A. V., Polotskaya G. A., Toikka A. M., Trchová M., Šlouf M., Urbanová M., Brus J., Brozová L., Pientka Z. Structure and Pervaporation Properties of Poly(phenylene-isophthalamide) Membranes Modified by Fullerene C60. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2009, vol. 294, pp. 432–440.
9. Sijbesma R., Srdanov G., Wudl F., Castoro J. A., Wilkins C., Friedman S. H., DeCamp D. L., Kenyon G. L. Synthesis of a fullerene derivative for the inhibition of HIV enzymes. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, vol. 115, pp. 6510–6512.
10. Penkova A. V., Acquah S. F. A., Piotrovskiy L. B., Markelov D. A., Semisalova A. S., Kroto H. W. *Russian Chemical Reviews*, 2017, vol. 86, pp. 530–566.
11. Viculis L. M., Mack J. J., Kaner R. B. A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 2003, vol. 299, p. 1361.
12. Berger C., Song Z., Li T., X Li., Ogbazghi A. Y., Feng R., Dai Z., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., de Heer W. A. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, pp. 19912–19916.
13. Wang S., Ang P. K., Wang Z., Tang A. L. L., Thong J. T. L., Loh K. p. High Mobility, Printable, and Solution-Processed Graphene Electronics. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, pp. 92–98.
14. Fei Z., Rodin A. S., Andreev G. O., Bao W., McLeod A. S., Wagner M., Zhang L. M., Zhao Z., Thiemens M., Dominguez G., Fogler M. M., Castro Neto A. H., Lau C. N., Keilmann F., Basov D. N. Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infra red nano-imaging. *Nature*, 2012, vol. 487, pp. 82–85.
15. Chen H., Zhang L., Li M., Xie G. Synthesis of Core-Shell Micro/Nanoparticles and Their Tri-biological Application: A Review. *Materials*, 2020, vol. 13, p. 4590.
16. Ezdin B., Pakharukov Yu., Kalyada V., Shabiev F., Zarvin A., Yatsenko D., Safargaliev R., Ichshenko A., Volodin V. The novel method of synthesis of nanostructured materials for the enhancing recovery in oil displacement technologies. *Catalysis Today*, 2021.
17. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, vol. 354, pp. 56–58.

18. **Rode A. V., Hyde S. T., Gamaly E. G., Elliman R. G., McKenzie D. R., Bulcock S.** Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation. *Appl. Phys. A*, 1999, vol. 69, pp. 755–758.
19. **Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E.** Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 1995, vol. 243, pp. 49–54.
20. **Jin Y. Z., Gao C., Hsu W. K., Zhu Y., Huczko A., Bystrzejewski M., Roe M., Lee C. Y., Acquah S., Kroto H., Walton D. R. M.** Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 1944–1953.
21. **Ezdin B. S., Fedorov V. E., Nikiforov A. A., Zarvin A. E., Mishchenko I. V., Kalyada V. V., Khodakov M. D.** New compression reactor for hyperbaric hydrocarbon conversion. *Nonequilibrium Processes in Plasma, Combustion and Atmosphere* / Ed. by A. M. Starik and S. M. Frolov. Moscow: TORUS PRESS Ltd., 2012, pp. 179–182.
22. **Morrison P. W., Reimer J. A.** Silane pyrolysis in a piston reactor. *AIChE J.* 1989, vol. 35, pp. 793–802.
23. **Fedoseeva Y. V., Popov K. M., Pozdnyakov G. A., Yakovlev V. N., Sen'kovskiy B. V., Bulusheva L. G., Okotrub A. V.** Structure of carbon nanoparticles synthesized by adiabatic compression of acetylene and their application in supercapacitors. *Journal of Structural Chemistry*, 2017, vol. 58, pp. 1196–1204.
24. **Slotboom Y., Roosjen S., Kronberg A., Glushenkov M., Kersten S. R. A.** Methane to ethylene by pulsed compression. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 414, p. 128821.
25. **Ashok A., Katebah M. A., Linke P., Kumar D., Arora D., Fischer K., Jacobs T., Al-Rawashdeh M.** Review of piston reactors for the production of chemicals. *Rev. Chem. Eng.*, 2021. doi: 10.1515/revce-2020-0116
26. **Nikiforov A. A., Ezdin B. S., Kuprikov M. Yu.** Chemical reactor of compression. RU2640079. 2017.
27. **Mann J. B.** Atomic Structure Calculations II. Hartree-Fock wave functions and radial expectation values: hydrogen to lawrencium. LA-3691, Los Alamos Scientific Laboratory, USA, 1968.
28. **Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R.** Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, pp. 1276–1291.
29. **Tikhomirov S., Kimstach T.** Spectroscopy of combination scattering – a promising method of studying carbon nanomaterials. *Analitika*, 2011, vol. 1, no. 1, p. 28. (in Russ.)
30. **Knight D. S., White W. B.** Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.*, 1989, vol. 4, pp. 385–393.
31. **Cancado L. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L. N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M. A.** General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, p. 163106.
32. **Bogdanov K. V.** Resonance Raman Spectroscopy of Nanocarbon Materials. Cand. of Sc. in Math. Thesis. St.Petersburg, 2014. <https://vak.minobrnauki.gov.ru/advert/174830>. (in Russ.)
33. **Smorgonskaya E. A., Zvonareva T. K., Ivanova E. I., Novak I. I., Ivanov-Omsky V. I.** Single-phonon Raman Spectres of carbon in composite films obtained by modifying amorphous hydrogenated carbon with Cu and Co. *Solid State Physics*, 2003, vol. 45, iss. 9, p. 1579. (in Russ.)
34. **Wu J. B., Lin M. L., Cong X., Liu H. N., Tan P. H.** Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, vol. 47, pp. 1822–1873.
35. **Harris P. J. F., Burian A., Duber S.** High-resolution electron microscopy of a microporous carbon. *Philosophical Magazine Letters*, 2000, vol. 80, pp. 381–386.
36. **Harris P. J. F.** Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine*, 2004, vol. 84, pp. 3159–3167.
37. **Galakhov V. R., Buling A., Neumann M., Ovechkina N. A., Shkvarin A. S., Semenova A. S., Uimin M. A., Yermakov A. Ye., Kurmaev E. Z., Vilkov O. Y., Boukhvalov D. W.** Carbon States

- in Carbon-Encapsulated Nickel Nanoparticles Studied by Means of X-Ray Absorption, Emission, and Photoelectron Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C.*, 2011, vol. 115, pp. 24615–24620.
38. Ungár T., Gubicza J., Trichy G., Pantea C., Zerda T. W. Size and shape of crystallites and internal stresses in carbon blacks. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, vol. 36(4), pp. 431–436.
  39. Sokolovsky D. I. The electrophysical properties and spectroscopy of combination scattering of bundles of single-wall and two-wall nanotubes at high pressure. Cand. of Sc. in Phys. and Math. Thesis. Ekaterinburg, 2019. <https://vak.minobrnauki.gov.ru/advert/100047131>. (in Russ.)
  40. Kuzmany H., Pfeiffer R., Hulman M., Kramberger C. Raman Spectroscopy of Fullerenes and Fullerene-Nanotube Composites. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, Vol. 1824; Raman Spectroscopy in Carbons: From Nanotubes to Diamond (Nov. 15, 2004), pp. 2375–2406.
  41. Berezkin V. I. Fullerenes as nuclei of carbon black particles. *Physics of the Solid State*, 2000, vol. 42, pp. 580–585.
  42. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Cryst.*, 2010, vol. 43, pp. 1126–1128.
  43. Meng J., Li S., Niu J. Crystallite structure characteristics and its influence on methane adsorption for different rank coals. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, pp. 20762–20772.
  44. Xiong Y., Jin L., Yang H., Li Y., Hu H. Insight into the aromatic ring structures of a low-rank coal by step-wise oxidation degradation. *Fuel Processing Technology*, 2020, vol. 210, p. 106563.

#### Информация об авторах

**Борис Семенович Ездин**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ФФ НГУ

**Сергей Александрович Васильев**, ведущий инженер, ФФ НГУ

**Дмитрий Анатольевич Яценко**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФФ НГУ

**Владимир Ефимович Федоров**, доктор химических наук, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

**Мария Николаевна Иванова**, кандидат химических наук, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

**Валерий Владимирович Каляда**, ведущий электроник, ФФ НГУ

**Юрий Вавилович Пахаруков**, профессор, доктор физико-математических наук, кафедра физики, методов контроля и диагностики ТюмГУ

**Фарид Канафеевич Шабиев**, кандидат физико-математических наук, доцент, ТюмГУ

**Александр Евгеньевич Зарвин**, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель декана ФФ НГУ

#### Information about the Authors

**Boris S. Ezdin**, Cand of Sc., leading researcher, Faculty of Physics, Novosibirsk State University

**Sergei A. Vasiljev**, leading engineer, Faculty of Physics, Novosibirsk State University

**Dmitriy A. Yatsenko**, Cand. of Sc., senior researcher, Faculty of Physics, Novosibirsk State University

**Vladimir E. Fedorov**, Dr Sc., Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

**Mariia N. Ivanova**, Cand. of Sc., Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

**Valeriy V. Kalyada**, leading electronic engineer, Faculty of Physics, Novosibirsk State University

**Yuri V. Pakharukov**, Professor, Dr Sc., Department of Physics, Control and Diagnostics Methods, Tyumen State University

**Farid K. Shabiev**, Cand. of Sc., Associate Professor, Tyumen State University.

**Aleksandr E. Zarvin**, Cand. of Sc., Associate Professor, Deputy Dean of the Faculty of Physics,  
Novosibirsk State University

*Статья поступила в редакцию 29.04.2022; одобрена после рецензирования 13.09.2022;  
принята к публикации 13.09.2022*

*The article was submitted 29.04.2022; approved after reviewing 13.09.2022;  
accepted for publication 13.09.2022*