

ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДА С ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННОГО В ПРОЦЕССЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Д.С. Лугвищук, А.Р. Караева, Н.В. Казеннов, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович

Дмитрий Сергеевич Лугвищук *, Аида Разимовна Караева, Никита Владимирович Казеннов, Эдуард Борисович Митберг, Владимир Зальманович Мордкович

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: lugvishchuk.d@tisnum.ru *, karaevaar@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Исследованы структурные и физические свойства углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления природного газа при различных мольных соотношениях сырьевых газов кислород/природный газ. Установлено, что при увеличении мольного соотношения кислород/природный газ с 0,650 до 0,750 возрастает термическая стабильность углерода с луковичной структурой с 520 до 620 °С. В образце углерода с луковичной структурой, полученном при мольном соотношении кислород/природный газ – 0,750 в интервале температур от 680 до 750 °С, показано наличие фазы углерода, устойчивой к окислению. Межплоскостное расстояние (d_{002}) в полученном углероде с луковичной структурой составляло 0,341 нм. На спектрах комбинационного рассеяния света, на частоте сдвига 1164 см^{-1} , в образцах углерода с луковичной структурой, синтезированных при температурах ниже 1500 °С, обнаружены следы транс-полиацетилена. В результате деконволюции спектра также обнаружен парный пик на частоте сдвига 1480 см^{-1} . Следов транс-полиацетилена в продуктах, полученных при температуре синтеза более 1550 °С, не было зафиксировано. Термическая обработка полученного углерода с луковичной структурой, осуществлённая при 320 °С в атмосфере воздуха, приводила к почти полному удалению данных примесей. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света показали, что увеличение концентрации кислорода в сырьевой смеси приводит к росту соотношения интенсивностей пиков ID/IG от 0,815 до 0,849. Дифракционная картина углерода с луковичной структурой соответствовала дефектной графитированной структуре. Удельная площадь поверхности углерода с луковичной структурой варьировалась от 80 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$. Получение углерода с луковичной структурой в процессе парциального окисления природного газа в синтез-газ, необходимый для ряда «нисходящих» процессов, обеспечивает высокий выход углерода с луковичной структурой как субпродукта высокой добавленной стоимости при низких производственных затратах.

Ключевые слова: углерод с луковичной структурой, парциальное окисление, спектроскопия комбинационного рассеяния, транс-полиацетилен

FEATURES OF ONION-LIKE CARBON OBTAINED IN THE PROCESS OF PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS

D.S. Lugvishchuk, A.R. Karaeva, N.V. Kazennov, E.B. Mitberg, V.Z. Mordkovich

Dmitry S. Lugvishchuk *, Aida R.Karaeva, Nikita V. Kazennov, Eduard B. Mitberg, Vladimir Z. Mordkovich
Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: lugvishchuk.d@tisnum.ru *, karaevaar@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

The structural and physical properties of onion-like carbon obtained in the process of partial oxidation of natural gas at different O_2/CH_4 molar ratios were studied. It is established that when the molar oxygen/natural gas ratio increases from 0.650 to 0.750, the thermal stability limit of onion-like carbon increases from 520 to 620 °C. In an onion-like carbon sample obtained at a molar ratio of oxygen/natural gas of 0.750 in the temperature range from 680 to 750 °C, the presence of an oxidation-resistant carbon phase is observed. The interplanar spacing (d_{002}) in the resulting onion-like carbon is 0.341 nm. Traces of trans-polyacetylene were detected by means of Raman spectroscopy at a Raman shift of 1164 cm^{-1} in onion-like carbon. A paired peak was also detected at a Raman shift of 1480 cm^{-1} as a result of the spectrum deconvolution. However, in the samples synthesized at temperatures higher than 1550 °C, no traces of trans-polyacetylene were detected. Heat treatment of the onion-like carbon in air at 320 °C leads to almost complete removal of these impurities. The ratio of peak intensities of ID/IG increases from 0.815 to 0.849 with an increase in the oxygen concentration in the raw mixture according to Raman spectroscopy data. The diffraction pattern of onion-like carbon corresponds to a defective graphitic structure, while its specific surface area varies from 80 to 100 m^2/g . The production of onion-like carbon in the process of partial oxidation of natural gas can provide a high yield of the product at a low cost, while simultaneously producing synthesis gas of the necessary composition for "downstream" processes.

Key words: onion-like carbon, nanotube, partial oxidation, Raman spectroscopy, trans-polyacetylene

Для цитирования:

Лугвищук Д.С., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Особенности углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления природного газа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 41–47

For citation:

Lugvishchuk D.S., Karaeva A.R., Kazennov N.V., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Features of onion-like carbon obtained in the process of partial oxidation of natural gas. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 41–47

ВВЕДЕНИЕ

В литературе нет абсолютно устоявшихся характеристик углерода с луковичной структурой (УЛС), однако существует ряд общих особенностей, по которым его определяют. Такие частицы могут иметь как сферическую, так и полиэдральную структуру, их диаметр варьируется от 4 до 100 нм и более, в зависимости от условий синтеза. Основной отличительной особенностью УЛС является наличие фуллерено-подобных графеновых оболочек, упакованных по принципу «матрешки». В ряде случаев УЛС может иметь объемно центрированную полость, вследствие уплотнения упаковки слоев [1]. Основными способами получения УЛС являются электродуговые методы [2, 3], термический отжиг наноалмазов [1, 4-6], пиролиз различного углеводородного сырья [7-10], каталитическое осаждение из газовой фазы [11-13], сольво-термический метод [14], синтез в пламени [15-19]. Структура и свойства УЛС меняются в зависимости от способа получения.

Основной проблемой почти всех методов синтеза УЛС является низкая производительность

и существенный разброс частиц по размерам. Практически все способы получения УЛС являются энергозатратными, при этом характерные объемы продукта выражаются в миллиграммах, в некоторых случаях – в нескольких граммах, что обуславливает высокую стоимость УЛС. Каталитические методы получения УЛС позволяют сузить распределение частиц по размерам за счет снижения выхода основного продукта, основные потери которого происходят при очистке УЛС от остатков катализатора. Напротив, способы получения УЛС методами горения являются крайне перспективными с позиции увеличения производительности, т.к. являются легко масштабируемыми.

Целью данной работы являлось изучение структурных и физических свойств УЛС, полученного в процессе РОХ (partial oxidation – парциальное окисление) природного газа (ПГ), в зависимости от мольного соотношения сырьевых газов $O_2/ПГ$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные образцы УЛС были получены на экспериментальной установке РОХ ПГ с

производительностью до $8 \text{ nm}^3/\text{ч}$ по синтез-газу. Условия получения УЛС, а также методология данного процесса приведены в наших предыдущих работах [20, 21]. Прикладное применение УЛС, а также ряд фундаментальных свойств рассмотрены в работах [22, 23].

Структурные характеристики образцов УЛС исследовали методом комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью спектрометра Renishaw inVia Raman Microscope (Великобритания) с возбуждением лазером 532 нм. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре PANalytical Empyrean, оснащенный рентгеновским оптическим модулем Брэгга-Брентано HD и высокочувствительным полупроводниковым детектором PIXel3D высокого разрешения.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch).

Теплопроводность рассчитывалась на основе измерений теплоемкости (дифференциальный сканирующий калориметр DSC8000 (Perkin Elmer) и температуропроводности (анализатор LFA-457/2/G MicroFlash (NETZSCH)).

Исследование пористой структуры образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на порометре Nova Touch производства Quantachrome Instruments. Определение удельной площади поверхности (УПП) образцов проводилось по методу БЭТ, распределение пор по размерам — по методу ВЖН (десорбционная ветвь изотермы адсорбции).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ТГА была определена температурная стабильность образцов УЛС, полученных при различных условиях синтеза. Применяли скорость нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (до максимальной температуры $800 \text{ }^\circ\text{C}$) в токе сухого воздуха, в ходе исследований была использована ячейка ДТА. На рис. 1 представлены результаты ТГА в атмосфере сухого воздуха, из которых видно, что в зависимости от условий синтеза температурная устойчивость УЛС изменялась.

Образцы углеродных наночастиц, полученные при мольном соотношении $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,750$, демонстрировали наибольшую термическую стабильность, при этом согласно ДТА они демонстрировали наименьшую степень гомогенизации, в отличие от УЛС, полученного при мольных соотношениях $\text{O}_2/\text{ПГ}$ в интервале 0,650-0,725. В наночастицах, полученных при данных условиях, отмеча-

лась относительно резкая потеря массы при температурах в интервале от 520 до $620 \text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует о высокой степени гомогенизации полученного УЛС. Такой интервал температур, демонстрирующий температурную стабильность полученного материала, является характерным для УЛС, хотя этот показатель ниже, чем у графита, термическая стабильность которого составляет $775 \text{ }^\circ\text{C}$ [24]. Так, для образца УЛС, полученного при соотношении $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,650$, четко наблюдается область низкотемпературного окисления в интервале от 200 до $500 \text{ }^\circ\text{C}$. В данном температурном интервале скорее всего протекало окисление различных органических соединений совместно с аморфным углеродом. С другой стороны, для образца УЛС, полученного при соотношении $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,750$, в интервале температур от 680 до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается наличие устойчивой к окислению фазы углерода. Это может быть связано с образованием, при температурах около $1550 \text{ }^\circ\text{C}$, высокографитированных структур. Таким образом, увеличение концентрации кислорода в сырьевой смеси приводит к большей термической стабильности УЛС в атмосфере воздуха.

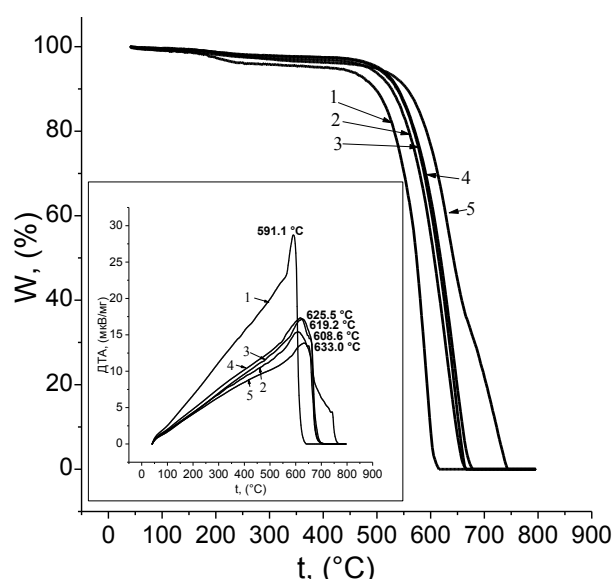


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа (вставленный график) УЛС, полученного в процессе ПОХ при различных мольных соотношениях сырьевых газов $\text{O}_2/\text{ПГ}$: 1 – 0,650; 2 – 0,675; 3 – 0,700; 4 – 0,725; 5 – 0,750

Fig. 1. Results of thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (inserted graph) of the OLC obtained in the POX process at different molar ratios of raw gases O_2/NG : 1 – 0.650; 2 – 0.675; 3 – 0.700; 4 – 0.725; 5 – 0.750

Согласно проведенным исследованиям УЛС методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в нашей предыдущей работе [21], было

установлено, что при варьировании условий ведения процесса РОХ путем изменения мольного соотношения $O_2/ПГ$ можно наблюдать рост температуры в зоне реакции с увеличением концентрации кислорода. В результате, повышение температуры промотирует образование множества центров зародышеобразования в УЛС. Концентрическая многослойная графитовая оболочка, как особенность УЛС, наблюдалась в наночастицах при всех рассмотренных условиях синтеза, наиболее структурированными при этом являются образцы, полученные при мольных соотношениях $O_2/ПГ$ от 0,700 до 0,750.

Исследования кристаллической структуры УЛС были проведены методом РФА. На рис. 2 представлены дифрактограммы УЛС и наноалмаза (последнее – для сравнения). Следует отметить пик с высокой интенсивностью на угле $2\theta = 26,1^\circ$ и слабое отражение на угле $2\theta = 43,8^\circ$. Данные пики соответствуют кристаллографическим плоскостям (002) графита и (111) алмаза соответственно. Также в образцах нанолюковиц отмечаются другие пики, характерные для графитированных структур, – это отражения от кристаллографических плоскостей (100), (004) и (110), смещенные за счет искажений в кристаллической решетке вследствие хаотичного расположения гексагонов графита относительно друг друга [8, 19, 25].

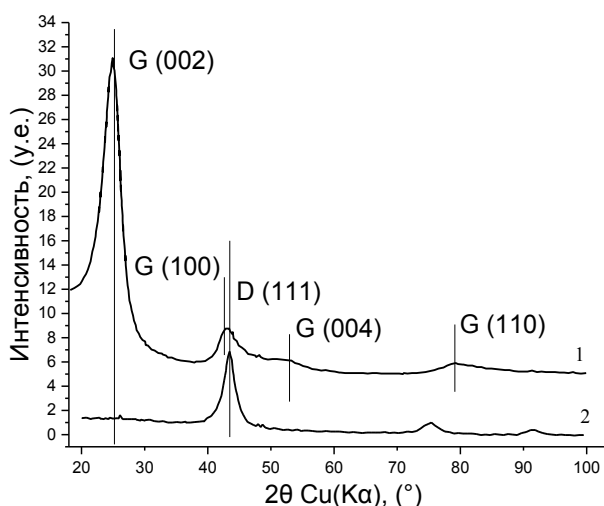


Рис. 2. Характеристическая дифрактограмма УЛС (1) в сравнении с дифрактограммой наноалмаза (2)

Fig. 2. The characteristic diffraction pattern of the OLC (1) in comparison with the diffraction pattern of nanodiamond (2)

Таким образом видно, что в образце содержится несовершенная фаза графита, а отражения, характерные для плоскости алмаза, являются достаточно слабыми – расчетное межплоскостное расстояние, рассчитанное по формуле Вульфа-

Брегга ($2d\sin\theta = n\lambda$), составляло 0,341 нм. Следует отметить, что данное значение межплоскостного расстояния больше, чем у графита ($d_{002} = 0,335$ нм). Дифрактограмма УЛС, приведенная на рис. 2, является характерной для нанолюковиц с «регулярной» структурой [2, 26]. Необходимо отметить, что большинство графитированных структур имеют схожую дифракционную картину, и только углеродные фазы, обладающие дальним порядком по всем осям (например, монокристаллический графит), показывают полный набор рефлексов. Из дифрактограммы также видно, что в образцах УЛС нет примесей металлов или других неорганических соединений, кроме углерода.

Спектроскопия КРС является эффективным и неразрушающим методом для определения идентификации валентных состояний и структурных параметров в углеродсодержащих материалах, таких, как графит или алмаз. Для графитированных структур характерно наличие двух широких пиков, максимумы которых соответствуют частотам ~ 1350 cm^{-1} и ~ 1580 cm^{-1} . Первый, называемый D пиком, соответствующим «неупорядоченным» углеродным структурам, а второй, известный как G пик, соответствует графеновой плоскости как основному компоненту графитоподобных структур. При этом, в случае идеального монокристаллического графита или алмаза, на спектрах КРС имеется только один пик на волновых частотах 1582, или 1332 cm^{-1} соответственно. На рис. 3 представлены спектры КРС для УЛС, полученного непосредственно в процессе РОХ, в зависимости от условий синтеза. Спектры нормализованы по D пику около частоты сдвига 1350 cm^{-1} .

Спектры КРС УЛС, как и других графитированных структур, характеризуются пиками D и G, с волновыми числами ~ 1350 cm^{-1} и ~ 1600 cm^{-1} соответственно. D пик относится к sp^2 -гибридизованной фазе углерода, его максимум смещен по сравнению с максимумом пика для алмаза (1332 cm^{-1}), что может быть связано с эффектом удержания фононов, проявляющимся в результате их серьезной абберации и неравномерного рассеяния на графеновых слоях [27]. Таким образом, D пик соответствует колебаниям связи в sp^2 -гибридизованном углероде и проявляется за счет дефектов в кристаллической решетке. В свою очередь G пик наблюдается за счет вибрации С-С связи в углеродных гексагонах. Пик G с центром около 1600 cm^{-1} также имеет сдвиг по частоте по сравнению с монокристаллическим графитом (1582 cm^{-1}), что, возможно, связано с деформацией растяжения, возникающей в результате массивной абберации в графеновых слоях.

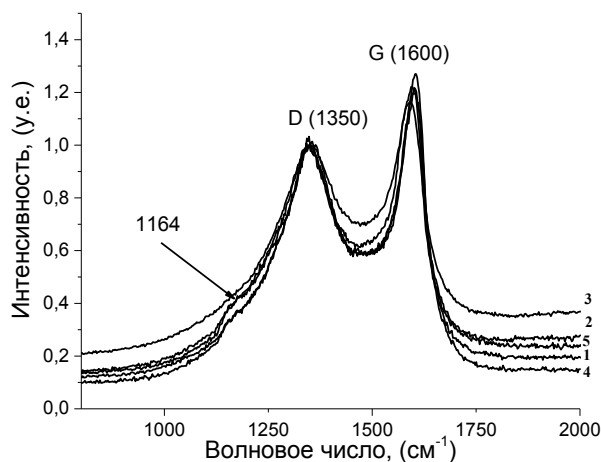


Рис. 3. Спектры КРС для УЛС, полученного непосредственно из процесса РОХ в зависимости от мольного соотношения $O_2/ПГ$: 1 – 0,650; 2 – 0,675; 3 – 0,700; 4 – 0,725; 5 – 0,750.

Стрелкой отмечено «плечо» на частоте 1164 см^{-1} , которое может соответствовать транс-полиацетиленовым группам

Fig. 3. Raman spectra for pristine OLC obtained directly from the POX process depending on O_2/NG molar ratio: 1 – 0.650; 2 – 0.675; 3 – 0.700; 4 – 0.725; 5 – 0.750. The arrow marks the "shoulder" at a Raman shift of 1164 cm^{-1} , which can correspond to trans-polyacetylene groups

На рис. 3 стрелкой, на частоте 1164 см^{-1} , отмечен пик с низкой интенсивностью. Данный пик соответствует УЛС, полученным при мольном соотношении $O_2/ПГ = 0,650$, и является характерным для таких соединений, как транс-полиацетилен (ТПА). Принято считать, что возникновение этого пика напрямую зависит от наличия зигзагоподобных краев в графеновых плоскостях. Совместно с пиком 1164 см^{-1} обычно присутствует парный пик на частоте 1480 см^{-1} , который зачастую скрыт в «хвосте» G пика [28]. Обнаружение ТПА позволяет предположить, что рост таких квази-сферических частиц протекает по механизму НАСА (Н-Abstraction/ C_2H_2 -Addition – отщепление Н/присоединение C_2H_2) [29]. Для наглядного примера, возможного положения данных пиков, на рис. 4 пунктиром представлен результат деконволюции, с помощью лоренцианов, спектра КРС для УЛС, полученного при соотношении $O_2/ПГ = 0,650$. Следует отметить, что наличие ТПА можно дополнительно подтвердить методом ПЭМ при рассмотрении внутренней структуры УЛС, полученного непосредственно в процессе РОХ [21].

Соотношение интенсивностей пиков D и G может быть использовано для оценки степени совершенства графеновых слоев. Отсутствие D пика подразумевает идеальную графитовую структуру, а высокая интенсивность D пика, при относительно слабом G пике, указывает на наличие значитель-

ных дефектов в графеновых слоях. Согласно литературным данным, УЛС, в котором соотношение $I_D/I_G = \sim 1$, относится к нанолуковицам «регулярного» строения [2]. В таблице представлена сводная информация по соотношениям I_D/I_G в зависимости от условий синтеза в процессе РОХ и последующей термической обработки УЛС.

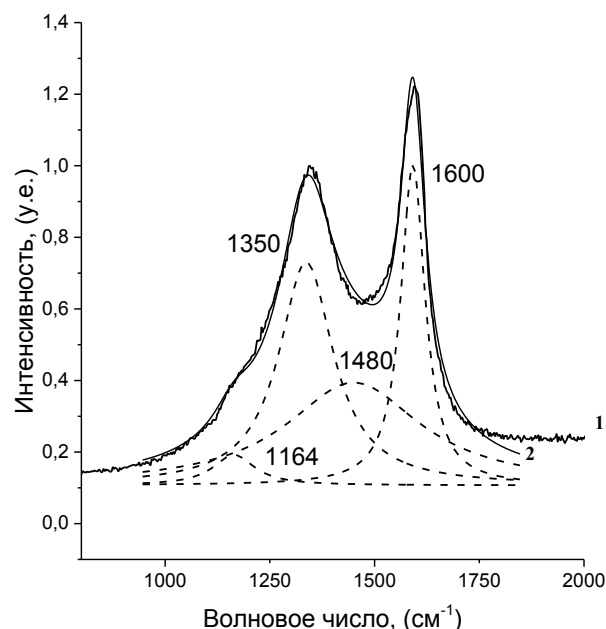


Рис. 4. Результат деконволюции спектра КРС для УЛС, полученного в процессе РОХ при мольном соотношении $O_2/ПГ = 0,650$.

На рисунке показаны: 1 – спектр КРС исходного образца УЛС; 2 – результат аппроксимации исходного спектра КРС

Fig. 4. The result of deconvolution of the Raman spectrum for the OLC obtained in the POX process at a molar ratio of $O_2/NG = 0.650$. The figure shows: 1 – spectrum of the pristine OLC sample; 2 – the result of approximation of the pristine spectrum

Таблица

Соотношение I_D/I_G в зависимости от условий синтеза и пост-обработки УЛС
Table. I_D/I_G ratio depending on the conditions of synthesis and post-processing of OLC

Условия синтеза УЛС, мольное соотношение $O_2/ПГ$	Соотношение I_D/I_G в УЛС	
	В процессе РОХ	Пост-обработка
0,650	0,818	0,849
0,675	0,835	0,845
0,700	0,860	0,845
0,725	0,787	0,835
0,750	0,824	0,815

Отжиг на воздухе способствовал удалению (окислению) аморфного углерода и, частично ТПА совместно с органическими примесями, что привело к изменению соотношения I_D/I_G , как это представлено в таблице. Следует отметить, что незави-

симо от условий синтеза наблюдается четкое разделение на D и G пики с максимумами по частоте около 1350 и 1600 см^{-1} соответственно. Таким образом, структура полученного УЛС по совокупности данных, извлеченных из спектров КРС, почти не отличается. После термической обработки на воздухе отмечали отчетливую зависимость степени графитации от температурного режима синтеза. Таким образом, наибольшую степень графитации, согласно I_D/I_G , имел образец УЛС, синтезированный при мольном соотношении $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,750$. Пик с низкой интенсивностью на частоте 1164 см^{-1} исчез после отжига, т.к. термическая устойчивость ТПА на воздухе достаточно слабая, и при температурах от 140 до 325 $^{\circ}\text{C}$ отмечается распад полимерных цепочек [30]. Также следует отметить, что наличие ТПА в УЛС, полученном в процессе РОХ, согласно данным КРС и ПЭМ, наблюдали при мольных соотношениях $\text{O}_2/\text{ПГ}$ практически во всем исследуемом интервале от 0,650 до 0,725. Отжигом на воздухе в интервале температур от 320 до 400 $^{\circ}\text{C}$ можно осуществлять доочистку полученного УЛС от примесей аморфного углерода, а также ТПА и полициклических ароматических углеводородов. Согласно результатам ТГА, потеря массы исследуемых образцов УЛС до температуры 400 $^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха составляла не более 4 масс. %. Данные, полученные в ходе анализа спектров КРС, находятся в полном согласии с результатами, которые были получены методами РФА, ПЭМ и ТГА.

УПП и распределение пор по размерам (РПП) рассчитывали из изотерм адсорбции/десорбции N_2 полученных при температуре -196 $^{\circ}\text{C}$. Вид изотермы, полученной для УЛС, синтезированных в процессе РОХ, соответствует типу IV согласно ИЮПАК и классификации А по де Буру. Капиллярная конденсация сопровождается гистерезисом, указывающим на наличие в исследуемом образце мезопор.

Такой эффект наблюдали, когда ширина пор превышает определенную критическую ширину, которая зависит от адсорбционной системы и температуры. В данном случае эта величина составляла около 4 нм для адсорбции азота при -196 $^{\circ}\text{C}$. Из многоточечного измерения методом БЭТ (Брюнауер-Эммет-Теллер) было установлено, что УПП УЛС, полученных при мольном соотношении $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,650$, составляло 90,24 $\text{м}^2/\text{г}$.

РПП, рассчитанное по кривой десорбции азота, свидетельствует о том, что в УЛС имеются мезопоры с радиусами от 2,5 до 50,0 нм. Также в образце имеются макропоры или переходные

поры, что может быть связано с наличием в УЛС межкластерных или внутрикластерных пор. Следует отметить, что распределение является типичным для УЛС, полученного в результате процессов пиролиза или горения различного углеводородного сырья [14, 15]. При этом РПП для УЛС является достаточно широким в области мезопор, в силу того, что значимая часть пор образована полостями между большим количеством квази-сферических углеродных наночастиц [25]. Данное распределение зависит не от способа синтеза, а от способов активации поверхности или обработки УЛС, поэтому при варьировании мольного соотношения $\text{O}_2/\text{ПГ}$, изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота были почти идентичными со значением УПП от 80 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$.

ВЫВОДЫ

УЛС, синтезированные в ходе процесса РОХ, исследованы методами физико-химического анализа, такими как ТГА, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, РФА, спектроскопия КРС. Установлены основные параметры и физико-химические характеристики синтезированного УЛС. Показано, что в зависимости от условий ведения процесса РОХ образуются УЛС квази-сферической структуры, обладающие термической стабильностью при отжиге до 620 $^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха, с характерным соотношением интенсивностей пиков I_D/I_G от 0,815 до 0,849, согласно данным спектроскопии КРС. Спектры рентгеновской дифракции соответствовали дефектной графитированной структуре, удельная площадь поверхности которой варьируется от 80 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Zeiger M., Jäckel N., Mochalin V.N., Presser V. Review: Carbon onions for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. N 9. P. 3172–3196. DOI: 10.1039/c5ta08295a.3.
2. Jiang L., Wang Z., Geng D., Lin Y. Structure and electromagnetic properties of both regular and defective onion-like carbon nanoparticles. *Carbon*. 2015. V. 95. P. 910–918. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.09.016.
3. Zhang L., Zhou Q., Zhao H., Ruan C. The arc-discharged Ni-cored carbon onions with enhanced microwave absorption performances. *Mater. Lett.* 2020. V. 265. P. 127408. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.127408.
4. Zheng Y., Ma Y., Tao Q., Li Y. Pressure induced structural transition of small carbon nano-onions. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 4. P. 2914–2919. DOI: 10.1039/C5RA24720A.

5. **Xiao J., Ouyang G., Liu P., Wang C.X.** Reversible Nanodi-
amond-Carbon Onion Phase Transformations. *Nano Lett.* 2014. V. 14. N 6. P. 3645–3652. DOI: 10.1021/nl5014234.
6. **Tkachev E.N., Romanenko A.I., Zhdanov K.R., Anikeeva O.B.** Electrophysical Properties of Onion-Like Carbon. *Russ. Phys. J.* 2016. V. 59. N 2. P. 171–176. DOI: 10.1007/s11182-016-0756-1.
7. **Zhao H., Shi Q., Han Z., Gong H.** Anomalous thermal stability in supergiant onion-like carbon fullerene. *Carbon.* 2018. V. 138. P. 243–256. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.06.012.
8. **Choucair M., Stride J.A.** The gram-scale synthesis of carbon onions. *Carbon.* 2012. V. 50. N 3. P. 1109–1115. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.10.023.
9. **Sawant S.Y., Somani R.S., Panda A.B., Bajaj H.C.** Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes. *Mater. Lett.* 2013. V. 94. P. 132–135. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.035.
10. **Garcia-Martín T., Rincon-Arevalo P., Campos-Martin G.** Method to obtain carbon nano-onions by pyrolysis of propane. *Open Phys.* 2013. V. 11. N 11. P. 1548–1558. DOI: 10.2478/s11534-013-0294-1.
11. **Manawi Y.M., Ihsanullah, Samara A., Al-Ansari T.** A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. *Materials.* 2018. V. 11. N 5. DOI: 10.3390/ma11050822.
12. **Ruan C., Li Z., Zhang D., Yuan X.** A scalable chemical vapor deposition synthesis of high purity hollow carbon onions. *Carbon.* 2020. V. 161. P. 622–628. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.01.074.
13. **Караева А.Р., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкивич В.З.** Особенности углеродных нанотрубок, полученных в присутствии металлоценов элементов VIII группы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 4-9. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
Karaeva A.R., Urvanov S.A., Kazennov N.V., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Features of carbon nanotubes obtained in presence of metallocenes of group VIII elements. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 12. P. 4-9 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
14. **Khan K., Tareen A.K., Aslam M., Zhang Y.** Facile Synthesis of Mayenite Electride Nanoparticles Encapsulated in Graphitic Shells Like Carbon Nano Onions: Non-noble-metal Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction (ORR). *Front. Chem.* 2020. V. 7. N January. DOI: 10.3389/fchem.2019.00934.
15. **Mohapatra D., Badrayana S., Parida S.** Facile wick-and-oil flame synthesis of high-quality hydrophilic onion-like carbon nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 174. N November 2017. P. 112–119. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.057.
16. **Mohapatra D., Dhakal G., Sayed M.S., Subramanya B.** Sulfur Doping: Unique Strategy To Improve the Supercapacitive Performance of Carbon Nano-onions. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. N 8. P. 8040–8050. DOI: 10.1021/acsami.8b21534.
17. **Sun W., Zhang X., Jia H.R., Zhu Y.X.** Water-Dispersible Candle Soot-Derived Carbon Nano-Onion Clusters for Imaging-Guided Photothermal Cancer Therapy. *Small.* 2019. V. 15. N 11. P. 1–13. DOI: 10.1002/sml.201804575.
18. **Li C., Li M., Wang X., Feng W.** Novel carbon nanoparticles derived from biodiesel soot as lubricant additives. *Nanomaterials.* 2019. V. 9. N 8. DOI: 10.3390/nano9081115.
19. **Luo N., Xiang J.X., Shen T., Liang H.** One-step gas-liquid detonation synthesis of carbon nano-onions and their tribological performance as lubricant additives. *Diam. Relat. Mater.* 2019. V. 97. N June. P. 107448. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107448.
20. **Lugvishchuk D.S., Kulchakovskiy P.I., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z.** Soot Formation in the Methane Partial Oxidation Process under Conditions of Partial Saturation with Water Vapor. *Pet. Chem.* 2018. V. 58. N 5. P. 427–433. DOI: 10.1134/S0965544118050109.
21. **Lugvishchuk D.S., Mordkovich V.Z., Mitberg E.B., Karaeva A.R.** Natural gas partial oxidation process as a way to synthesize onion-like carbon. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures.* 2020. V. 28. N 4. P. 250–255. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1697681.
22. **Eseev M.K., Kapustin S.N., Lugvishchuk D.S., Mordkovich V.Z.** A Superhydrophobic Coating Based on Onion-Like Carbon Nanoparticles. *Tech. Phys. Lett.* 2020. V. 46. N 11. P. 1120–1123. DOI: 10.1134/S1063785020110206.
23. **Lugvishchuk D.S., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Skryleva E.A.** Irreversible high pressure phase transformation of onion-like carbon due to shell confinement. *Diam. Relat. Mater.* 2020. V. 107. P. 107908. DOI: 10.1016/j.diamond.2020.107908.
24. **Borghain R., Yang J., Selegue J.P., Kim D.Y.** Controlled synthesis, efficient purification, and electrochemical characterization of arc-discharge carbon nano-onions. *Carbon.* 2014. V. 66. P. 272–284. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.001.
25. **McDonough J.K., Gogotsi Y.** Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications. *Interface Mag.* 2013. V. 22. N 3. P. 61–66. DOI: 10.1149/2.F05133if.
26. **Huang Q., Yu D., Xu B., Hu W.** Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability. *Nature.* 2014. V. 510. N 7504. P. 250–253. DOI: 10.1038/nature13381.
27. **Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Kuznetsov V.L.** Raman identification of onion-like carbon. *Carbon.* 1998. V. 36. N 5–6. P. 821–826. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00014-1.
28. **Ferrari A.C., Robertson J.** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. V. 362. N 1824. P. 2477–2512. DOI: 10.1098/rsta.2004.1452.
29. **Liu P., Li Z., Roberts W.L.** The growth of PAHs and soot in the post-flame region. *Proc. Combust. Inst. Elsevier Inc.* 2019. V. 37. N 1. P. 977–984. DOI: 10.1016/j.proci.2018.05.047.
30. **Ito T., Shirakawa H., Ikeda S.** Thermal cis–trans isomerization and decomposition of polyacetylene. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1975. V. 13. N 8. P. 1943–1950. DOI: 10.1002/pol.1975.170130818.

Поступила в редакцию 04.10.2021
Принята к опубликованию 22.10.2021

Received 04.10.2021
Accepted 22.10.2021