

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ МЕТАНА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ АЦЕТИЛЕНА  
НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ САЖИ**Е.И. Школьников<sup>1</sup>А.В. Григоренко<sup>1</sup>И.А. Липатова<sup>1</sup>В. Кумар<sup>2,3</sup>М.С. Власкин<sup>1</sup>

1shkolnikov@mail.ru

presley1@mail.ru

79167812892@yandex.ru

vinodkdhatwalia@gmail.com

vlaskin@inbox.ru

<sup>1</sup>ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация<sup>2</sup>РУДН, Москва, Российская Федерация<sup>3</sup>Университет График Эра, Дехрадун, Индия**Аннотация**

Изучено влияние давления ацетилена или его смеси с метаном при разложении в лабораторном цилиндрическом реакторе с искровым поджигом для получения ацетиленовой сажи. Диапазон размеров образующихся частиц и морфология их поверхности определены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Определение распределений по радиусам пор удельной поверхности и оценка размера частиц образцов ацетиленовой сажи проведены с помощью адсорбционного метода лимитированного испарения. Все использованные экспериментальные методы подтвердили существенное уменьшение размера частиц ацетиленовой сажи при повышении исходного давления ацетилена при его разложении. Соответственно увеличивается удельная наружная поверхность частиц, но практически не изменяется микропористая удельная поверхность наружной оболочки частиц. Присутствие метана в смеси с ацетиленом при разложении существенно увеличивает размер частиц сажи и уменьшает как удельную наружную поверхность, так и микропористую поверхность оболочки частиц сажи. Показано, что предложенный метод анализа распределений удельной поверхности ацетиленовой сажи по радиусам пор позволяет с большой точностью оценить размеры частиц, образующих эту поверхность, суммарную удельную поверхность сажи и влияние различных факторов

**Ключевые слова**

*Разложение ацетилена и смеси с метаном, ацетиленовая сажа, размер частиц, электронная микроскопия, распределение удельной поверхности*

Поступила 08.07.2022

Принята 20.10.2022

© Автор(ы), 2023

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (соглашение № 21-19-00390, <https://rscf.ru/project/21-19-00390>)*

**Введение.** Ацетиленовая сажа (АС) — один из видов технического углерода, способом получения которого является его синтез при разложении ацетилена. Производство АС относительно маломасштабное, поскольку ацетилен достаточно дорогостоящее сырье и используется, главным образом, в специализированных процессах. Ввиду уникальных свойств АС востребована в различных отраслях промышленности [1]. Она необходима для некоторых важных областей применения, для которых не пригодны другие виды технического углерода. Среди них разработка радиоэкранирующих и радиопоглощающих композиционных полимерных материалов, производство экранированных высоковольтных кабелей, использование в качестве проводящего слоя в полимерных смесях [2]. Высокая электропроводность АС используется при производстве электрохимических систем генерации и хранения электроэнергии: суперконденсаторов, высокопроизводительных аккумуляторных батарей, топливных элементов [3]. Относительно малый размер частиц АС и высокие значения гидрофобности совместно с электропроводностью делают ее незаменимой при изготовлении воздушных газодиффузионных электродов по так называемой болгарской технологии для металлвоздушных электрохимических генераторов со свободным электролитом [4–6].

Процесс формирования АС можно подразделить на стадии зарождения (нуклеации) и роста. Согласно [3], первичные частицы сажи образуются при укладке относительно хорошо выровненных слоев атомов углерода на внешней поверхности ядра, которое является аморфным. Сажа в соответствии с [7] состоит из частиц в основном глобулярной формы, агрегатов и агломератов. Агрегаты в несколько другой интерпретации [8] представляют собой цепочки частиц. Частицы диаметром 10...100 нм с аморфным ядром окружены оболочкой из сложенных графеноподобных двумерноупорядоченных образований. Морфология наружной поверхности частиц определяется торцевыми фрагментами углеродных супрамолекулярных структур с большой долей поверхностных атомов. Хотя толщина наружного слоя составляет незначительную долю от диаметра частиц сажи, его удельная поверхность может вносить значительный вклад в суммарную удельную поверхность сажи.

Переплетенные между собой цепочки-агрегаты представляют собой трехмерные образования, которые можно интерпретировать как агломераты. Они имеют достаточно устойчивую пространственную организацию, промежутки между частицами которой можно рассматривать как поры в пористой структуре. При этом размер пор (пустот) зависит не только от размеров частиц сажи, но и от пространственной ориентации и взаимо-

связи частиц и цепочек, формирующих агломераты. Вследствие этого размер пор внутри агломератов частиц углеродной сажи не соответствует классической глобулярной модели с той или иной упаковкой шаров [9].

*Цель работы* — изучение условий разложения ацетилена, включая влияние примеси метана на размер и морфологию частиц образующейся сажи.

**Методика эксперимента. Лабораторная методика получения ацетиленовой сажи.** Для получения АС использовался ацетилен марки А (объемная доля не менее 99,5 %). В качестве примеси применялся метан 4,0 (99,99 %). Процесс разложения проводили в цилиндрическом реакторе из коррозионно-стойкой стали объемом около 0,26 л. Давление газов контролировали манометрами редукторов на баллонах. Реакцию разложения инициировали искрой от свечи зажигания с энергией 0,3 Дж. Реактор перед заполнением продували ацетиленом или метаном для удаления остатков воздуха. Далее заполняли до заданного давления ацетиленом или в опытах со смесью газов сначала метаном, а затем ацетиленом в необходимом соотношении. Поджиг дуги проводили коммутационным ключом с контролем вспышки через кварцевое стекло. Твердые продукты реакции сбрасывали после каждого произведенного разложения.

**Методы исследования ацетиленовой сажи электронной микроскопией.** Диапазон размеров частиц образующейся при разложении ацетилена сажи определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе *Nova NanoSem 650* с использованием кольцевого детектора обратно рассеянных электронов, позволяющего получать на рельефных поверхностях контраст по средним атомным номерам элементов микроструктуры. Образцы не были покрыты проводящим покрытием, чтобы избежать возможного экранирования наноразмерных объектов. Сканирование осуществлялось вторичными электронами с ускоряющими напряжениями 2 и 3 кВ. Чтобы уменьшить неизбежную зарядку образцов электронным зондом, изображения СЭМ получены многократным сканированием с использованием режима коррекции дрейфа.

Для анализа морфологии поверхности частиц и структуры агрегатов синтезируемой сажи применяли просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) высокого разрешения. Образцы анализировали на просвечивающем электронном микроскопе *FEI Osiris* с ускоряющим напряжением 200 кВ. Методики подготовки образцов, проведения измерений и обработки изображений аналогичны методикам, описанным в [10]. Микрофотографии с низким разрешением использовали для изучения структуры агрегатов частиц сажи. Микрофотографии высокого разреше-

ния демонстрируют особенности кристаллического изображения поверхности частиц.

**Методика исследования параметров пористой структуры ацетиленовой сажи.** Определение удельной поверхности и оценка на ее базе размера частиц образцов АС проведены на основе метода лимитированного испарения (ЛИ). Принцип действия, диапазон радиусов пор и другие параметры адсорбционно-структурного метода ЛИ подробно описаны в [11–15]. Кумулятивные распределения удельных объемов пор  $V$  по радиусам (РПР) рассчитывались с учетом толщины адсорбционного слоя бензола на графитированной саже по описанной в [16] процедуре для мезопор радиусом  $r > 15 \text{ \AA}$ . Площадь удельной поверхности (кумулятивной поверхности  $S$ ) определяли путем интегрирования кумулятивных РПР по уравнению

$$S = 2 \int dV / r, \quad (1)$$

в пределах измеренного диапазона радиусов макро- и мезопор справа налево: от наиболее крупных пор до характерной границы пор, отвечающей размеру частиц АС. На основе уравнения (1) строились распределения удельной поверхности  $S$  по радиусам (РУПР).

Определение из полученных по адсорбционным данным размеров частиц АС и их сравнение с результатами электронной микроскопии проводилось на основе следующих допущений. Для оценки размеров частиц используется поверхность пор  $S_p$ , сформированная псевдогладкими частицами углеродной сажи без учета поверхности дефектов частиц и их кристаллической поверхности. Для этого значение кумулятивной поверхности частиц  $S_p$  выбирали в первых горизонтальных зонах перехода РУПР от наружной поверхности частиц сажи, тем самым исключая удельную поверхность пористого слоя. Более подробно способ обработки РУПР и диапазон определения удельной поверхности будет рассмотрен далее.

В первом приближении форму глобулярных частиц можно принять сферической, поэтому для оценки среднего диаметра частиц можно использовать формулу

$$d = 6 / (\rho S_p), \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность углерода. По разным данным плотность технического углерода  $1,76 \dots 1,9 \text{ г/см}^3$ , плотность графита  $1,8 \dots 2,35 \text{ г/см}^3$ . Для расчета принято значение  $2 \text{ г/см}^3$ .

**Результаты и обсуждение. Разложение ацетилена без примеси метана.** Разложение чистого ацетилена проведено при различных значениях давления. Результаты обработки экспериментальных результатов приведены в табл. 1, микрофотографии образцов сажи — на рис. 1 и 2. Те же образцы сажи исследованы методом ЛИ. Результаты показаны на рис. 3.

Таблица 1

**Параметры образцов сажи, синтезированных при разложении чистого ацетилена**

Образец сажи	Давление, бар	Разложение ацетилена	Площадь поверхности частиц $S_p$ , м <sup>2</sup> /г	Диаметр частиц по $S_p$ , нм	Интервал диаметров частиц по СЭМ, нм	Удельная площадь поверхности $S_{30}/S_{15}$ , м <sup>2</sup> /г
–	2,30	Нет	–	–	–	–
1.1	2,35	Да	50	60	45–69	73/124
–	3,50		–	–	–	–
1.3	5,00		89	34	29–41	125/180

На ПЭМ-микрофотографиях образцов 1.1 и 1.3 (рис. 1, а, б) отчетливо заметна пространственная организация цепочек-агрегатов, промежутки между которыми можно интерпретировать как поры. При наибольшем увеличении на рис. 1, в, г хорошо видно, что частицы снаружи имеют текстуру, представляющую собой торцевые фрагменты углеродных наноструктур. При большом увеличении также можно заметить присущие частицам дефекты.

На СЭМ-микрофотографиях образцов 1.1 и 1.3 (см. рис. 2) в объеме видна макропористая структура, образованная промежутками между цепочками-агрегатами частиц сажи. Можно также заметить различие размеров частиц сажи, полученных при разных значениях давления. При этом макропористая структура частиц и их дефекты практически не заметны, и частицы на этих снимках можно воспринимать как гладкие.

Кумулятивные РПР образцов 1.1 и 1.3 показаны на рис. 3, а. Распределения для углеродной сажи имеют характерную особенность, которая заключается в том, что основной объем пор находится внутри агрегатов и приходится на область макропор радиусом более 20 нм. Оставшийся минимальный объем мезопор радиусом менее 20 нм образован, как полагаем, дефектами частиц и их пористыми наружными слоями, сформированными торцевыми фрагментами углеродных структур. В силу незначительного объема пор, приходящуюся на эту область по сравнению с макропорами, данные РПР малоинформативны.



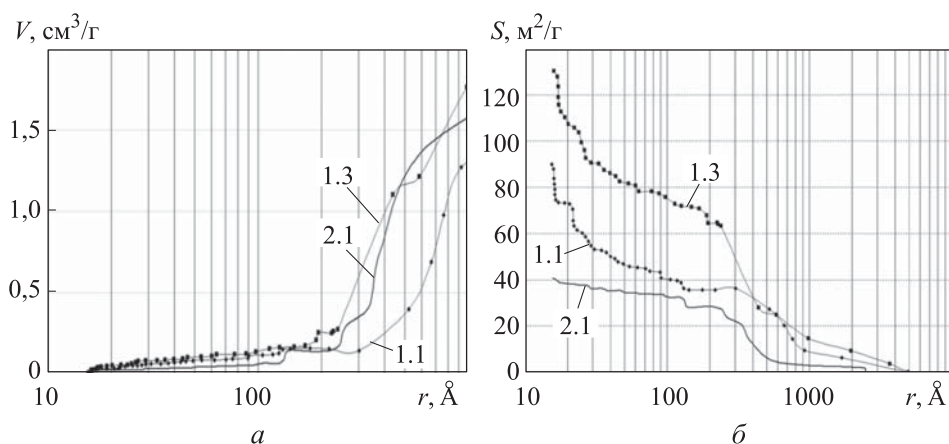


Рис. 3. Кумулятивные РПР (а) и РУПР (б) образцов сажи 1.1, 1.3, 2.1

Построенные из РПР на основе уравнения (1) РУПР весьма информативны и позволяют наглядно и с достаточной точностью оценить вклад особенностей пористой структуры в удельную поверхность и размер частиц сажи. Распределения удельной поверхности по радиусам, рассчитанные по (1) из РПР образцов 1.1 и 1.3, показаны на рис. 3, б. Общая удельная поверхность частиц сажи с учетом их наружного пористого слоя определялась при  $r = 15 \text{ \AA}$  ( $S_{15}$ ). Поверхность псевдогладких частиц АС оценивалась, как указывалось выше, по первым горизонтальным участкам РУПР в направлении от крупных пор к более мелким.

Данный подход основан на том, что крупные пустоты — поры (50 нм и более) ввиду размера практически не вносят вклада в поверхность, несмотря на большой объем. Кривые РПР и РУПР в диапазоне значений радиуса 20...50 нм коррелируют с размером частиц сажи, так как стенки пор в этом диапазоне образованы этими частицами. Соответственно по поверхности этих пор, которая совпадает с поверхностью их образовавших частиц сажи, можно оценить средний размер частиц по (2). Важно правильно определить границу этих пор. Горизонтальный участок на кумулятивных РПР и РУПР свидетельствует об отсутствии пор данного размера на нем. Эти участки обычно разделяют поры внутри полидисперсных структур, образованные, например, частицами разной дисперсности, разного происхождения и т. п. Появление наклона после горизонтальных участков на РУПР в направлении более мелких пор в случае АС, скорее всего, свидетельствует о том, что появившиеся более мелкие поры образованы дефектами частиц или их шероховатостью.

Измеренные СЭМ и расчетные значения параметров пористой структуры образцов 1.1 и 1.3 приведены в табл. 1. При анализе результатов

следует отметить, что значения диаметров частиц изученных образцов АС, определенных с использованием СЭМ и метода ЛИ, очень хорошо коррелируют между собой. Это подтверждает корректность указанного подхода при расчете размеров частиц.

При более высоком начальном давлении ацетилена за счет увеличения концентрации центров конденсации с возрастанием давления образуются более мелкие частицы сажи с пропорционально большей удельной поверхностью. Эти результаты согласуются с результатами работы [17], где с увеличением давления ацетилена также наблюдалось увеличение площади поверхности АС.

Согласно данным в табл. 1 и на рис. 3, более половины удельной поверхности частиц АС приходится на зону дефектов и шероховатости. В то же время вклад исходного давления ацетилена в удельную поверхность собственно шероховатости не столь значителен. Для кривых 1.1 и 1.3 вблизи  $r = 30 \text{ \AA}$  (см. рис. 3, б) наблюдаются горизонтальные участки. Резонно предположить, что по указанному размеру пор проходит верхняя граница, отделяющая поры, которые образованы торцевыми фрагментами углеродных структур, от пор другого происхождения. Разность максимального (при  $15 \text{ \AA}$ ) и промежуточного значений удельной поверхности (при  $30 \text{ \AA}$ ) является удельной поверхностью внешнего пористого слоя. Она может служить потенциальной характеристикой поверхностных свойств сажи, влияющих на ее каталитическую активность, гидрофобные свойства и др.

В соответствии с полученными данными можно оценить толщину внешнего пористого слоя и его долю от размера частиц. Из РПР на рис. 3, а следует, что объем пор при  $r < 30 \text{ \AA}$  в среднем составляет около  $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ . Приняв для оценки пористость слоя 50 %, получаем объем  $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$ . Разделив это значение на среднее значение  $S_p = 70 \text{ м}^2/\text{г}$ , определим толщину пористого слоя — около 2 нм, что составляет менее 3 % среднего диаметра частиц. При этом поверхность этого слоя ( $S_{15} - S_{30}$ ) для образца 1.1 (см. рис. 3, б):  $124 - 73 = 51 \text{ м}^2/\text{г}$ , для образца 1.3:  $180 - 125 = 55 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. в этой серии экспериментов поверхность практически не зависит от давления ацетилена при разложении, что косвенно подтверждают ее микрофотографии (см. рис. 1, в, г).

**Разложение ацетилена в смеси с метаном.** Для исследования влияния примеси метана в ацетилене на формирование АС проведены эксперименты по разложению смеси ацетилена с метаном при различных значениях давления и объемном соотношении газов. Результаты серии экс-

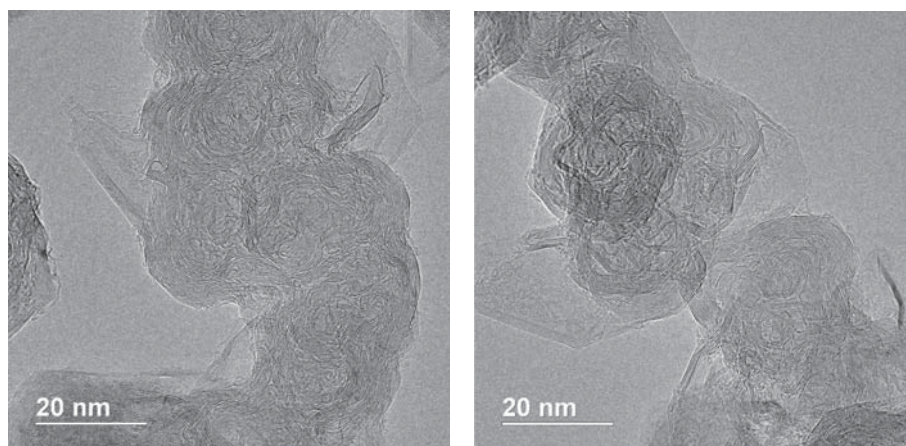


периментов при абсолютных значениях давления смеси 3, 4 и 5 бар сведены в табл. 2 и представлены на рис. 4 и 5 для образца 2.1, полученного при 5 бар.

Таблица 2

**Значения параметров образца 2.1 сажи, синтезированного при разложении смеси ацетилена с метаном**

Начальное давление смеси, бар	Объемное отношение ацетилена/метан	Разложение	Парциальное давление ацетилена, бар	Площадь поверхности частиц $S_p$ , м <sup>2</sup> /г	Диаметр частиц по $S_p$ , нм	Интервал диаметров частиц по СЭМ, нм	Полная площадь поверхности $S_{30}/S_{15}$ , м <sup>2</sup> /г
3	5,00	Нет	2,5	-	-	-	-
	6,75	Да	2,6				
4	5,30	Нет	3,4	-	-	-	-
	6,50	Да	3,5				
5	2,90	Нет	3,7	39	77	55–117	50/56
	3,80	Да	4,0				



*a*

*б*

**Рис. 4.** ПЭМ-микрофотографии образца 2.1 (*a*, *б*)

В целом при сравнении результатов разложения смеси ацетилена с метаном и чистым ацетиленом следует сделать вывод, что метан сильно деактивирует процесс разложения ацетилена. В результате сравнения данных, приведенных в табл. 1 и 2, присутствие метана повысило минимальное парциальное давление разложения ацетилена с 2,35 до 2,6 бар, а увеличение доли метана в смеси существенно повышает парциальное давление разложения ацетилена.

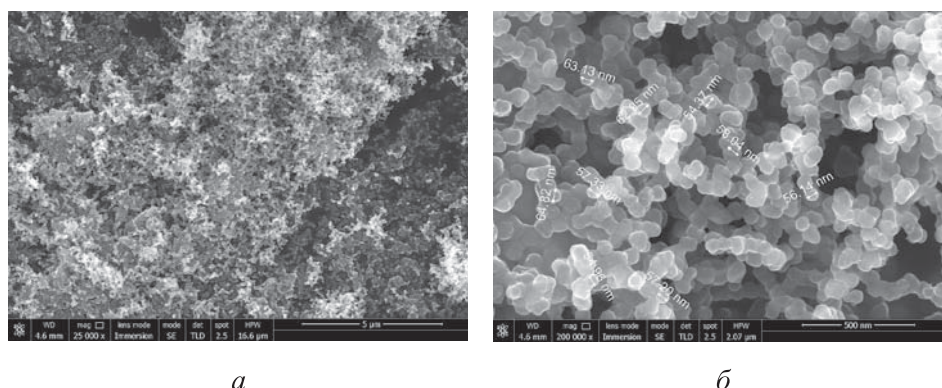


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии образца 2.1 (а, б)

Существенное влияние присутствие метана в смеси с ацетиленом оказало на морфологию поверхности и размер частиц образующейся АС. ПЭМ-микрофотографии образца 2.1 приведены на рис. 4. Оболочка из торцевых фрагментов углеродных наноструктур менее ярко выражена, более хаотична и в значительной мере отсутствует на поверхности частиц. На многих присущих частицам дефектах также отсутствует пористая оболочка.

СЭМ-микрофотографии образцов 2.1 приведены на рис. 5: на рис. 5, а заметен сильный разброс (более чем в 2 раза) размеров отмеченных частиц, что может указывать на существенное изменение условий в ходе разложения по мере расходования ацетилена. В среднем размер частиц образца 2.1, синтезированного при парциальном давлении ацетилена 4 бар, выше, чем у образца 1.1, синтезированного при давлении 2,35 бар, несмотря на то, что повышение исходного давления ацетилена должно уменьшать размер частиц.

По-видимому, это означает, что присутствие метана способствует конденсации газовой фазы. Тем самым оно препятствует нуклеации (зародышеобразованию), т. е. увеличению концентрации центров конденсации с повышением давления. Согласно микрофотографиям, наличие метана в исходной смеси с ацетиленом также препятствует формированию полноценной пористой оболочки на поверхности частиц, т. е. присутствие не претерпевающей конденсации газовой фазы с близкой химической природой мешает образованию структур за счет межмолекулярных взаимодействий.

Для образца 2.1 РУПР приведено на рис. 3, б, которое наглядно подтверждает существенное воздействие метана на характеристики синтезируемой в результате разложения ацетилена АС. Добавка метана привела

к существенному уменьшению удельной поверхности сажи по сравнению с сажей, полученной при разложении чистого ацетилена. Средний расчетный диаметр частиц увеличился до 77 нм. Интересно, что удельная поверхность наружной оболочки частиц уменьшилась по сравнению с чистым ацетиленом в среднем на порядок (до 6 м<sup>2</sup>/г). Это подтверждает отсутствие заметного наружного пористого слоя на частицах сажи из смеси с метаном. Это может свидетельствовать, в частности, об их повышенной гидрофобности.

Возможно, наблюдаемые эффекты связаны с тем, что метан способствует процессу конденсации углерода при разложении ацетилена, что, в свою очередь, приводит к формированию более крупных кристаллов. В таком случае полученные результаты согласуются с результатами из [18, 19], в которых наблюдался эффект ускорения детонационной волны конденсации в ацетилене при добавке метана. По-видимому, повышение эффективности процесса конденсации также препятствует устойчивому формированию наружного графеноподобного слоя, образующегося на конечной стадии разложения ацетилена.

**Заключение.** В соответствии с представленными микрофотографиями и результатами анализа распределений удельной поверхности пор по размерам повышение давления ацетилена при его разложении существенно уменьшает размер частиц АС и соответственно увеличивает удельную наружную поверхность частиц, практически не влияя на микропористую поверхность оболочки частиц.

Присутствие метана в смеси с ацетиленом при разложении существенно увеличивает размер частиц сажи и уменьшает как удельную наружную поверхность, так и микропористую поверхность оболочки частиц сажи.

Предложенный метод анализа распределений удельной поверхности АС по радиусам пор позволяет с большой точностью оценить размеры частиц, образующих эту поверхность, суммарную удельную поверхность сажи и влияние различных факторов на эти параметры.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Комарова Т.В. Получение углеводородных материалов. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001.
- [2] Surovikin Yu.V., Shaitanov A.G., Lavrenov A.V., et al. New approaches to the production of acetylene carbon black. *AIP Conf. Proc.*, 2020, vol. 2301, no. 1, art. 040015. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0033038>

- [3] Lee S.M., Lee S.H., Kim S.H., et al. Analysis of pore formation and development in carbon blacks activated in a CO<sub>2</sub> gas atmosphere through microstructural observation. *Carbon Lett.*, 2021, vol. 31, no. 6, pp. 1317–1326. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00284-9>
- [4] Каишева А., Гамбурцев С., Илиев И. Электрохимические источники тока. Прага, 1975, с. 174–177.
- [5] Шайтура Н.С., Школьников Е.И., Григоренко А.В. и др. Особенности структурообразования сажефторопластовых газодиффузионных слоев воздушных электродов топливных элементов. *Электрохимическая энергетика*, 2008, т. 8, № 2, с. 67–72.
- [6] Davydova E.S., Atamanyuk I.N., Ilyukhin A.S., et al. Nitrogen-doped carbonaceous catalysts for gas-diffusion cathodes for alkaline aluminum-air batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 306, pp. 329–336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.112>
- [7] Singh M., Vander Wal R.L. Nanostructure quantification of carbon blacks. *C*, 2019, vol. 5, no. 1, art. 2. DOI: <https://doi.org/10.3390/c5010002>
- [8] Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М., Химия, 1965.
- [9] Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2004.
- [10] Drakon A.V., Eremin A.V., Gurentsov E.V., et al. Optical properties and structure of acetylene flame soot. *Appl. Phys. B*, 2021, vol. 127, no. 6, art. 81. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-021-07623-8>
- [11] Школьников Е.И., Волков В.В. Получение изотерм десорбции паров без измерения давления. *ДАН*, 2001, т. 378, № 4, с. 507–510.
- [12] Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Malakhov A.O., et al. Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique. *Adsorption*, 2011, vol. 17, no. 6, pp. 911–918. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9368-9>
- [13] Shkolnikov E.I., Shaitura N.S., Vlaskin M.S. Structural properties of boehmite produced by hydrothermal oxidation. *J. Supercrit. Fluids*, 2013, vol. 73, pp. 10–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.10.011>
- [14] Dobe G., Vervikishko D., Volperts A., et al. Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste. *Holzforschung*, 2013, vol. 67, iss. 5, pp. 587–594. DOI: <https://doi.org/10.1515/hf-2012-0188>
- [15] Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., et al. Enhanced method for study of materials nanoporous structure. In: Handbook of functional nanomaterials. Vol. 2. Characterization and reliability. Nova Science, 2013, pp. 61–84.
- [16] Вервикишко Д.Е., Янилкин И.В., Добеле Г.В. и др. Активированный уголь для электродов суперконденсаторов с водным электролитом. *ТВТ*, 2015, т. 53, № 5, с. 799–806. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0040364415050270>

[17] Кнорре В.Г., Снегирева Т.Д., Текунова Т.В. и др. Исследование термического разложения ацетиленов и свойств образующейся сажи в условиях бомбы постоянного объема. *Физика горения и взрыва*, 1972, № 4, с. 532–535.

[18] Емельянов А.В., Ерёмин А.В., Михеева Е.Ю. и др. О возможности промотирования детонационной волны конденсации в ацетилене с добавками метана. *Доклады РАН. Химия, науки о материалах*, 2020, т. 490, № 1, с. 47–50.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S2686953520010069>

[19] Eremin A.V., Mikheyeva E.Yu., Selyakov I.N. Influence of methane addition on soot formation in pyrolysis of acetylene. *Combust. Flame*, 2018, vol. 193, pp. 83–91.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.007>

**Школьников Евгений Иосифович** — д-р техн. наук, главный научный сотрудник ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

**Григоренко Анатолий Владимирович** — научный сотрудник ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

**Липатова Ирина Александровна** — младший научный сотрудник ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

**Кумар Винод** — старший научный сотрудник РУДН (Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6); сотрудник Университета График Эра (Индия, 248002, Уттаракханд, Дехрадун).

**Власкин Михаил Сергеевич** — канд. техн. наук, заведующий лабораторией ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Школьников Е.И., Григоренко А.В., Липатова И.А. и др. Влияние примеси метана при разложении ацетиленов на размер и морфологию частиц образующейся сажи. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 2 (107), с. 110–125. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-2-110-125>

## METHANE IMPURITY EFFECT IN THE ACETYLENE DECOMPOSITION ON SIZE AND MORPHOLOGY OF THE APPEARING SOOT PARTICLES

E.I. Shkolnikov<sup>1</sup>

A.V. Grigorenko<sup>1</sup>

I.A. Lipatova<sup>1</sup>

V. Kumar<sup>2,3</sup>

M.S. Vlaskin<sup>1</sup>

1shkolnikov@mail.ru

presley1@mail.ru

79167812892@yandex.ru

vinodkdhatwalia@gmail.com

vlaskin@inbox.ru

<sup>1</sup>Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>RUDN University, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Graphic Era (Deemed to be University), Dehradun, India

---

### Abstract

The paper studied the effect of acetylene or its methane mixture pressure at decomposition in the laboratory cylindrical reactor with spark ignition to obtain the acetylene soot. Size range of the formed particles and their surface morphology were determined by scanning and transmission electron microscopy. Specific surface area distributions over the pore radii and evaluation of the acetylene soot samples particle size were identified using the adsorption method of limited evaporation. All the experimental methods used confirmed significant decrease in the acetylene soot particle size at the increase in the acetylene initial pressure during its decomposition. Accordingly, the particles specific outer surface increased, but the microporous specific surface of the particles outer shell practically was not changing. Methane present in the mixture with acetylene in decomposition significantly increased the particles size and reduced both the specific outer surface and the microporous surface of the soot particles shell. It is shown that the proposed method for analyzing distributions of the acetylene soot specific surface area over the pore radii makes it possible to estimate with high accuracy particle sizes, total soot specific surface area and contribution of various factors forming this surface

### Keywords

*Decomposition of acetylene and mixture with methane, acetylene soot, particle size, electron microscopy, specific surface distribution*

Received 08.07.2022

Accepted 20.10.2022

© Author(s), 2023

---

*The work was supported by the Russian Science Foundation (agreement no. 21-19-00390, <https://rscf.ru/project/21-19-00390>)*

## REFERENCES

- [1] Komarova T.V. Poluchenie uglevodorodnykh materialov [Production of hydrocarbon materials]. Moscow, MCTUR Publ., 2001.
- [2] Surovikin Yu.V., Shaitanov A.G., Lavrenov A.V., et al. New approaches to the production of acetylene carbon black. *AIP Conf. Proc.*, 2020, vol. 2301, no. 1, art. 040015. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0033038>
- [3] Lee S.M., Lee S.H., Kim S.H., et al. Analysis of pore formation and development in carbon blacks activated in a CO<sub>2</sub> gas atmosphere through microstructural observation. *Carbon Lett.*, 2021, vol. 31, no. 6, pp. 1317–1326. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00284-9>
- [4] Kaisheva A., Gamburtsev S., Iliev I. Elektrokhimicheskie istochniki toka [Electrochemical current sources]. Praga, 1975, pp. 174–177.
- [5] Shaytura N.S., Shkolnikov E.I., Grigorenko A.V., et al. Peculiarities of structure formation of soot-fluoroplastic gas-diffusion layers in air electrodes of fuel cells. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical Energetics], 2008, vol. 8, no. 2, pp. 67–72 (in Russ.).
- [6] Davydova E.S., Atamanyuk I.N., Ilyukhin A.S., et al. Nitrogen-doped carbonaceous catalysts for gas-diffusion cathodes for alkaline aluminum-air batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 306, pp. 329–336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.112>
- [7] Singh M., Vander Wal R.L. Nanostructure quantification of carbon blacks. *C*, 2019, vol. 5, no. 1, art. 2. DOI: <https://doi.org/10.3390/c5010002>
- [8] Zuev V.P., Mikhaylov V.V. Proizvodstvo sazhi [Production of soot]. Moscow, Khimiya Publ., 1965.
- [9] Fenelonov V.B. Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu formirovaniya supramolekulyarnoy struktury adsorbentov i katalizatorov [Introduction to the physical chemistry supramolecular structure formation of adsorbents and catalysts]. Novosibirsk, SB RAS Publ., 2004.
- [10] Drakon A.V., Eremin A.V., Gurentsov E.V., et al. Optical properties and structure of acetylene flame soot. *Appl. Phys. B*, 2021, vol. 127, no. 6, art. 81. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-021-07623-8>
- [11] Shkolnikov E.I., Volkov V.V. Obtaining vapor desorption isotherms without monitoring pressure. *DAN*, 2001, vol. 378, no. 4, pp. 507–510 (in Russ.).
- [12] Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Malakhov A.O., et al. Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique. *Adsorption*, 2011, vol. 17, no. 6, pp. 911–918. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9368-9>
- [13] Shkolnikov E.I., Shaitura N.S., Vlaskin M.S. Structural properties of boehmite produced by hydrothermal oxidation. *J. Supercrit. Fluids*, 2013, vol. 73, pp. 10–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.10.011>

- [14] Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., et al. Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste. *Holzforschung*, 2013, vol. 67, iss. 5, pp. 587–594. DOI: <https://doi.org/10.1515/hf-2012-0188>
- [15] Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., et al. Enhanced method for study of materials nanoporous structure. In: Handbook of functional nanomaterials. Vol. 2. Characterization and reliability. Nova Science, 2013, pp. 61–84.
- [16] Vervikishko D.E., Yanilkin I.V., Dobele G.V., et al. Activated carbon for supercapacitor electrodes with an aqueous electrolyte. *High Temp.*, 2015, vol. 53, no. 5, pp. 758–764. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018151X15050272>
- [17] Knorre V.G., Snegireva T.D., Tekunova T.V., et al. Study on thermal decomposition of acetylene and the properties of resulting carbon black under constant volume bomb conditions. *Fizika gorennya i vzryva*, 1972, no. 4, pp. 532–535 (in Russ.).
- [18] Emelianov A.V., Eremin A.V., Mikheeva E.Yu., et al. On the possibility of promoting a detonation condensation wave in acetylene with methane additions. *Dokl. Phys. Chem.*, 2020, vol. 490, no. 1, pp. 1–3. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0012501620010017>
- [19] Eremin A.V., Mikheyeva E.Yu., Selyakov I.N. Influence of methane addition on soot formation in pyrolysis of acetylene. *Combust. Flame*, 2018, vol. 193, pp. 83–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.007>

**Shkolnikov E.I.** — Dr. Sc. (Eng.), Chief Researcher, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

**Grigorenko A.V.** — Researcher, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

**Lipatova I.A.** — Junior Researcher, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

**Kumar V.** — PhD, Senior Researcher, RUDN University (Miklukho-Maklaya ul. 6, Moscow, 117198 Russian Federation); Researcher, Graphic Era (Deemed to be University) (Uttarakhand, Dehradun, 248002 India).

**Vlaskin M.S.** — Cand. Sc. (Eng.), Head of the Laboratory, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Shkolnikov E.I., Grigorenko A.V., Lipatova I.A., et al. Methane impurity effect in the acetylene decomposition on size and morphology of the appearing soot particles. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 2 (107), pp. 110–125 (in Russ.).  
DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-2-110-125>