

УДК 536.331

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ И СТРУКТУРЫ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ, НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Е. В. Гуренцов*, А. В. Дракон, А. В. Еремин, Р. Н. Колотушкин, Е. Ю. Михеева**

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: gurentsov@ihed.ras.ru

**E-mail: mikheyeva@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

После доработки 26.10.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Представлен анализ влияния размеров и структуры сажевых частиц, синтезированных при горении в плоском предварительно перемешанном пламени углеводородов и при пиролизе за ударными волнами, на их оптические свойства. Эксперименты по измерению оптических свойств и структуры сажевых частиц проведены в пламени пропилен–воздух и при пиролизе смесей 3% ацетилена, 5% этилена и 2% пропилена в аргоне за ударными волнами в ударной трубе. Функция коэффициента преломления сажевых частиц и ее изменение в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра получены с помощью метода лазерно-индуцированной инкандесценции. Средние размеры и параметры внутренней структуры сажевых частиц измерены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На основе анализа результатов, полученных в данной работе и имеющихся в литературе, установлено, что по мере увеличения размеров сажевых частиц функция коэффициента преломления для них на длине волны 1064 нм увеличивается в 2.5 раза (от 0.2 до 0.5) и зависит от условий синтеза и типа углеводорода. Отношение коэффициента преломления на длине волны 1064 нм к его значению при 532 нм с увеличением среднего размера частиц растет слабо или остается примерно постоянным (в диапазоне 0.8–1.15) для большинства сажевых частиц либо увеличивается более значительно (от 1.1 до 1.5) в случае ацетиленовой сажи. Обнаруженные существенные изменения оптических свойств коррелируют с уменьшением среднего расстояния между параллельными графеновыми плоскостями в структуре растущих сажевых частиц, а также с увеличением количества параллельных плоскостей, расположенных рядом. Данные структурные изменения характеризуют процесс “графитизации” сажевых частиц по мере их роста.

DOI: 10.31857/S0040364422020053

ВВЕДЕНИЕ

Сажевые частицы – вид дисперсного углерода, образующегося при неполном сгорании или пиролизе углеводородных топлив. К настоящему времени накоплен большой объем данных об оптических свойствах сажи в связи с ее важностью для практических приложений [1]. Информация об оптических свойствах сажевых частиц необходима для построения климатических моделей, учитывающих поглощение солнечного света атмосферными аэрозолями и их осаждение на поверхностях ледников. Кроме того, данные об оптических свойствах сажи используются для расчета радиационного теплообмена в котлах, камерах сгорания и других устройствах, в которых происходит процесс горения. Однако эти данные до сих пор не включены в известные базы данных по теплофизическим свойствам веществ [2]. Проблема заключается в том, что оптические свойства сажевых частиц, синтезированных в различных условиях по температуре и давлению, времени реакции, а также при сгорании различных видов топлива,

могут иметь существенные различия. Теоретический анализ оптических свойств сажевых частиц затруднен, поскольку их внутренняя структура существенно неоднородна и может изменяться от полностью аморфной, состоящей из неупорядоченных графеновых плоскостей (протяженностью до 2–3 нм), до частично кристаллической, когда графеновые слои образуют так называемые кристаллиты – стопки из нескольких параллельных плоскостей с межплоскостным расстоянием, несколько большим, чем в чистом графите (0.335 нм) [3]. Кристаллиты с различной степенью упорядоченности образуют сферические первичные сажевые частицы со средними размерами 10–30 нм. Таким образом, экспериментальные методы имеют решающее значение для исследования оптических свойств различных сажевых частиц.

Лазерно-индуцированная инкандесценция (ЛИИ) – перспективный метод исследования свойств наночастиц [4–6]. Метод ЛИИ основан на импульсном лазерном нагреве наночастиц до

высоких температур и анализе их теплового излучения. Амплитуда сигнала лазерно-индуцированной инкаандесценции от лазерно-нагретых конденсированных частиц определяется их концентрацией, излучательной способностью и плотностью энергии нагревающего лазера. Преимущество метода ЛИИ для определения оптических свойств заключается в том, что он не требует предположений о размерах частиц и структуре их агрегатов. Для анализа оптических свойств в методе ЛИИ используется функция показателя преломления $E(m)$, которая определяется из спектрального показателя преломления материала частицы $m = n - ik$ (где n – действительная часть, а k – мнимая часть безразмерного показателя преломления) и используется для определения сечения поглощения, излучательной способности и других величин, характеризующих поглощение рэлеевских частиц [6]:

$$E(m) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}.$$

Однако у метода ЛИИ есть ограничения. Определение оптических свойств частиц возможно только на длине волны нагревающего лазера. Кроме того, этот метод неприменим при высоких значениях плотности энергии лазера, когда сублимация частиц становится значительной. Поэтому для сажевых частиц его следует использовать при плотности энергии лазерного излучения ниже 0.1–0.2 Дж/см² [6].

Значение показателя преломления сажи на длине волны 1064 нм $E(m, 1064)$ было впервые измерено методом ЛИИ в одной точке диффузионного этиленового пламени [7]. Позже в тех же условиях было измерено значение $E(m, 532)$ [8]. В работах [9, 10] авторы измерили $E(m, 1064)$ с помощью метода ЛИИ в предварительно перемешанном пламени этилен–воздух на различной высоте над срезом горелки, что соответствует различным стадиям роста частиц. Аналогичная зависимость $E(m, 1064)$ от высоты пламени была получена при горении смеси метан–кислород–азот [11]. В исследовании [12] значения $E(m, 1064)$ были измерены в зависимости от размера сажевых частиц, синтезированных при пиролизе ацетилена за отраженными ударными волнами в ударной трубе.

Для исследования зависимости $E(m)$ от длины волны была предложена методика лазерного возбуждения частиц на двух длинах волн импульсного Nd:YAG-лазера [13]: 532 и 1064 нм. В этой работе было определено отношение показателей преломления $E(m, 1064)/E(m, 532)$ на длинах волн 532 и 1064 нм для наночастиц сажи, которые сформировались в диффузионном метановом пламени и в предварительно перемешанном пламени ацетилена–воздух. В предположении линейного характера зависимости $E(m)$ от длины волны величины $E(m, 1064)$ и $E(m, 1064)/E(m, 532)$ могут быть использованы для определения значения $E(m)$ при произвольной длине волны в видимом и ближнем

ИК-диапазонах спектра. Аналогичные измерения проводились в работах [14–18] для сажи, сформированной в различных углеводородо-воздушных пламенах при различных давлениях. Таким образом, было показано, что оптические свойства сажи существенно меняются в зависимости от условий ее формирования, и поиск соответствующих закономерностей является важной научно-практической задачей.

Разнообразие оптических свойств наночастиц сажи, очевидно, связано с особенностями их внутреннего строения [19]. В последнее десятилетие сажи различной структуры были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), которая позволяет определять структурные параметры “каркаса” сажи, состоящего из отдельных плоскостей (графеновых плоскостей, видимых с торца). К таким параметрам относятся длина и кривизна графеновой плоскости и межплоскостное расстояние [20]. Например, в работе [21] была исследована взаимосвязь между стадиями роста частиц сажи и их коэффициентом поглощения в УФ- и видимой областях спектра. Показано, что удельное поглощение сажи меняется с высотой пламени и видом углеводорода и при этом изменяются параметры внутренней структуры сажевых частиц. В [22] исследовалась корреляция оптических и электрических свойств сажевых частиц, образовавшихся в предварительно перемешанном пламени этилен–воздух. Обнаружено, что оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением размеров графеновых плоскостей и уменьшением межплоскостного расстояния в кристаллитах, а в [23] представлена эволюция структуры сажевых частиц в пламенах этилен–воздух и бензол–воздух с увеличением высоты пламени. Однако комплексного и детального исследования корреляции между размером, структурой и функцией показателя преломления сажевых частиц до настоящего времени не проводилось.

Цель настоящего исследования – определение зависимостей значений $E(m, 1064)$, $E(m, 1064)/E(m, 532)$ от условий и стадии роста сажевых частиц, сформированных в различных пламенах и при пиролизе углеводородов за ударными волнами. Другой целью работы является исследование параметров структуры частиц сажи с помощью ПЭМ ВР для определения корреляции параметров структуры сажевых частиц и их оптических свойств.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Горелка. Эксперименты в предварительно перемешанных пламенах проводились с использованием стандартной горелки плоского пламени типа Мак-Кенна (Holthuis & Associates) с пористой поверхностью из бронзы диаметром 62 мм (рис. 1). Для стабилизации пламени применялся латунный диск диаметром 60 мм и толщиной 20 мм,

Состав пламен предварительного смешения, использовавшихся для анализа оптических свойств сажи

Смесь	$[C_nH_m], \%$	$[O_2], \%$	$[N_2], \%$	$[C]/[O]$	Источник
Пропилен–воздух	11.2	18.6	70.2	0.9	Данная работа
Этилен–воздух	14.08	18.05	67.87	0.78	[24]
Ацетилен–воздух	13.28	18.45	68.27	0.72	[25]

расположенный на высоте 23 мм над срезом горелки. Когда соотношение топлива и окислителя больше стехиометрического, часть топлива расходуется на нагрев газа, а при пиролизе оставшегося топлива происходит формирование сажевых частиц. В одномерной структуре плоского пламени молярные доли веществ и температура изменяются только в зависимости от высоты над поверхностью горелки. Состав пламени, использовавшихся для анализа данных по оптическим свойствам сажевых частиц, представлен в табл. 1.

Расходы газов контролировались с помощью регуляторов массового расхода РРГ-10 (Элточприбор). Для измерений температуры по высоте пламени использовались платино-родиевые термопары типа В с диаметром проволоки 45 мкм и диаметром спая 70 мкм. Реальная температура газа оценивалась с учетом конвективных и радиационных потерь тепла в пламени и с учетом отложения сажевых частиц на спаяе термопары по методике [26]. Оптические свойства сажевых частиц измерялись методом ЛИИ. Для нагрева сажевых частиц использовалось излучение Nd:YAG-лазера на длинах волн 532 и 1064 нм.

Ударная труба. Сажевые частицы были синтезированы при пиролизе смесей 3% ацетилена, 5% этилена и 2% пропилена в аргоне за отраженными ударными волнами в стандартной ударной трубе диафрагменного типа с внутренним диаметром 50 мм (рис. 2). Длина секции высокого давления составляла 1,5 м, длина секции низкого давления – 3 м. В качестве толкающего газа использовался гелий. Откачка секций проводилась форвакуумным насосом до давления 4×10^{-2} мбар. Скорость ударной волны измерялась тремя датчиками давления, установленными в стенке удар-

ной трубы. Свойства газа после прохождения ударной волны определялись на основе измеренной скорости падающей ударной волны с применением одномерной газодинамической теории ударной волны и в предположении замороженных условий реакции. Метод лазерной экстинкции применялся для контроля за процессом образования сажевых частиц и процессом их сублимации при нагреве импульсным лазерным излучением. Измерения методом лазерной экстинкции проводились на длине волны 633 нм с использованием гелий-неонового лазера непрерывного действия. Оптические свойства сажи измерялись методом ЛИИ при максимальном выходе сажи спустя 1500 мкс после прихода отраженной ударной волны в измерительное сечение. Луч гелий-неонового лазера 1 мм в диаметре проходил через пару кварцевых окон соосно с 5 мм лучом импульсного Nd:YAG-лазера, использовавшегося для ЛИИ-измерений. Для нагрева сажевых частиц в методе ЛИИ использовалось излучение Nd:YAG-лазера на длинах волн 532 и 1064 нм.

В пламени горелки и в ударной трубе регистрация сигналов ЛИИ производилась на двух длинах волн с помощью двух модулей фотоумножителей Н6780-20 (время нарастания сигнала – 0.78 нс). Модули оснащены узкополосными фильтрами с центрами на длинах волн 450 и 670 нм. Сигналы регистрировались с помощью осциллографа LeCroy WavePro 7100 с полосой пропускания 1 ГГц.

Измерение отношения $E(m, 1064)/E(m, 532)$. Для определения отношения $E(m, 1064)/E(m, 532)$ методом ЛИИ использовались измеренные амплитуды

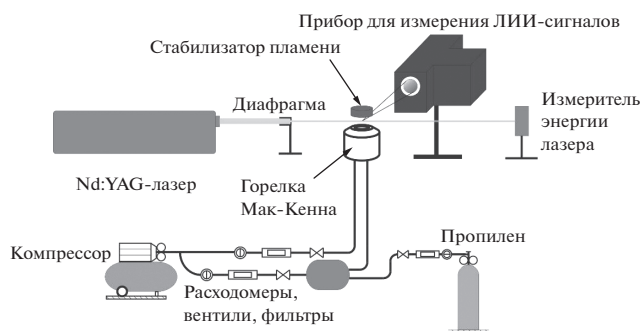


Рис. 1. Схема экспериментальной установки на базе горелки плоского предварительно перемешанного пламени.

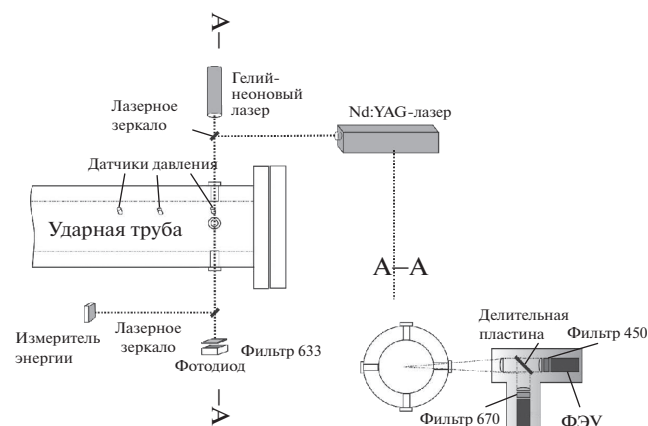


Рис. 2. Схема экспериментальной установки на базе ударной трубы.

ды сигналов на одной длине волны при лазерном воздействии на частицы на двух длинах волн 532 и 1064 нм в одних и тех же условиях. В данной работе амплитуды сигналов ЛИИ, индуцированных обеими длинами волн лазера, регистрировались на длине волны 450 нм спустя 50 нс после начала лазерных импульсов. Это позволило избежать влияния флуоресцентного излучения полициклических ароматических углеводородов, индуцированного лазерным возбуждением среды на длине волны 532 нм [13]. При этом амплитуды сигналов ЛИИ измерялись в диапазоне плотностей энергии лазера 0.05–0.2 Дж/см² до и после порога сублимации сажи. На рис. 3 представлены экспериментальные данные об амплитуде сигналов ЛИИ на длине волны 450 нм, полученные при различных плотностях энергии излучения в пламени пропилен–воздух. Видно, что амплитуды сигналов ЛИИ увеличиваются до пороговой плотности лазерной энергии 0.1–0.2 Дж/см². После линейного участка роста сигналы ЛИИ достигают области постоянных значений из-за начала процесса сублимации частиц сажи. Пороговые значения плотности энергии лазера, при которых амплитуда сигналов ЛИИ перестает изменяться, различны для двух длин волн лазера. Это можно объяснить различиями в энергии фотонов и оптических свойствах частиц сажи на этих двух длинах волн. Можно получить одинаковую интенсивность сигнала ЛИИ на двух длинах волн, используя разные плотности энергии лазерного воздействия (горизонтальная стрелка на рис. 3). Отношение $E(m, 1064)/E(m, 532)$ может быть определено путем сравнения интенсивности сигналов ЛИИ, зарегистрированных при лазерном воздействии на 532 и 1064 нм [13]. Метод применим только при низкой плотности лазерной энергии (т.е. в отсутствие сублимации частиц сажи). При воздействии на частицы сажи последовательно двумя лазерными импульсами на двух длинах волн можно зарегистрировать сигналы ЛИИ одинаковой интенсивности (LII_{1064} и

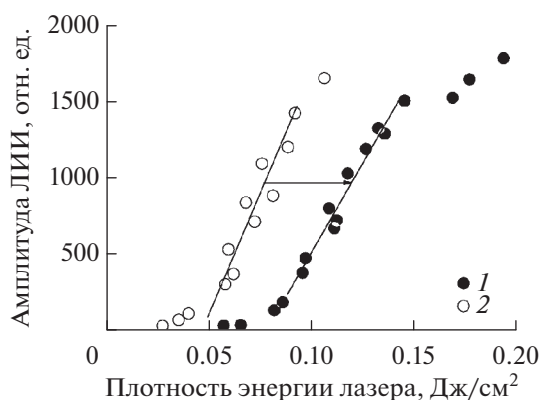


Рис. 3. Измерение отношения функций коэффициента преломления $E(m, 1064)/E(m, 532)$ при пиролизе 3% ацетилен в ударной трубе на длинах волн: 1 – 1064 нм, 2 – 534.

LII_{532} в вольтах) при разной плотности энергии излучения R_0 [Дж/см²]:

$$LII_{1064} = LII_{532}.$$

Равенство ЛИИ-сигналов (поскольку они описываются при помощи формулы Планка для теплового излучения на длине волны λ_i) приводит к соотношению

$$\exp\left(\frac{hc}{\lambda_i k_B T(t, 532)}\right) = \exp\left(\frac{hc}{\lambda_i k_B T(t, 1064)}\right). \quad (1)$$

Здесь $T(t, 532)$, $T(t, 1064)$ – температура, достигаемая частицами сажи в момент времени t для каждой из длин волн возбуждения 532 или 1064 нм, в К; h – постоянная Планка; k_B – постоянная Больцмана; λ_i – длина волны регистрируемого излучения.

Условие (1) выполняется, если $T(t, 532) = T(t, 1064)$. В предположении идентичных пространственных распределений энергии в лазерных импульсах 532 и 1064 нм отношение функций показателя преломления может быть выражено как [13]

$$\frac{E(m, 1064)}{E(m, 532)} = 2 \frac{R_0(532)}{R_0(1064)},$$

где $E(m, 1064)$ и $E(m, 532)$ – функции показателя преломления сажи на длинах волн 1064 и 532 нм, $R_0(532)$ и $R_0(1064)$ – интегральные плотности энергий лазера.

Пространственные профили лазерных лучей контролировались с помощью лазерного профилометра WinCamD-UCD12 (DataRay). Интегральная плотность энергии лазера R_0 рассчитывалась путем деления измеренной энергии на площадь поперечного сечения, взятую на уровне $1/e^2$ от пика гауссовой аппроксимации измеренного пространственного профиля энергии лазера.

Измерения функции показателя преломления $E(m, 1064)$ методом ЛИИ. В модели ЛИИ текущая температура частицы T_p рассматривается во время лазерного нагрева и последующего охлаждения путем решения уравнений баланса энергии и массы

$$\frac{d(m_p c_p T_p)}{dt} = \dot{q}_{\text{abs}} - \dot{q}_{\text{rad}} - \dot{q}_{\text{cond}} - \dot{q}_{\text{evap}}, \quad (2)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -J_{\text{evap}}. \quad (3)$$

Здесь m_p и c_p – масса и теплоемкость частиц; t – время; J_{evap} – скорость потери массы с поверхности частицы в процессе сублимации; \dot{q}_{abs} – энергия лазера в единицу времени, поглощаемая частицей; \dot{q}_{rad} , \dot{q}_{cond} , \dot{q}_{evap} – потери энергии в единицу времени в процессах теплового излучения, при столкновениях с молекулами окружающего газа в свободно-молекулярном режиме и в процессе сублимации сажевых частиц соответственно. При лазерном нагреве частиц сажи до высоких

температур теплоемкость материала существенно меняется. В модели ЛИИ при нагреве сажевых частиц использовалась температурная зависимость теплоемкости твердого графита, приведенная в [27]. Текущая масса частицы в уравнениях (2), (3) определялась при помощи текущего размера и плотности. Использовалась температурная зависимость плотности для твердого графита: $\rho = 2303.1 - 7.3106 \times 10^{-2} T_p$ [28].

В пределе Рэлея ($d_p \ll \lambda_{\text{las}}$) поглощение энергии наночастицей диаметром d_p можно выразить как [28]:

$$\dot{q}_{\text{abs}} = \frac{\pi^2 d_p^3 E(m)}{\lambda_{\text{las}}} g(t), \quad (4)$$

где λ_{las} – длина волны лазерного излучения, $g(t)$ – временной профиль интенсивности лазерной энергии, определяемый с использованием измеренного $g_m(t)$ и R_0 :

$$g(t) = \frac{R_0 g_m(t)}{60 \text{ нс} \int_0 g_m(t) dt}. \quad (5)$$

В пренебрежении тепловыми потерями частицы при радиационном, конвективном и испарительном охлаждении в момент максимального подъема температуры при лазерном нагреве эта максимальная температура T_p^0 может быть получена интегрированием уравнения (2):

$$T_p^0 = T_g + \frac{6\pi R_0 E(m)}{\rho_p c_p \lambda_{\text{las}}}, \quad (6)$$

где ρ_p – плотность частицы сажи, T_g – температура окружающего газа.

Поскольку значение функции показателя преломления частиц $E(m)$ априори неизвестно, для получения абсолютного значения T_p^0 необходимы дополнительные измерения, которые выполнялись методом двухлучевой пирометрии [29]:

$$T_p^0 = \frac{hc}{k_B} \times \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \times \frac{\ln \left[\frac{I_1 I_{TL2} \varepsilon_T(\lambda_1) E(m, \lambda_2) \lambda_1}{I_2 I_{TL1} \varepsilon_T(\lambda_2) E(m, \lambda_1) \lambda_2} \right] + \frac{hc}{k_B T_{TL}} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{1}. \quad (7)$$

Здесь h , c , k_B – постоянная Планка, скорость света в вакууме и постоянная Больцмана соответственно; λ_1 и λ_2 – длины волн, на которых производится регистрация излучения; I_1 и I_2 – максимальные амплитуды ЛИИ сигналов при λ_1 и λ_2 ; I_{TL1} , I_{TL2} , T_{TL} – интенсивности излучения и истинная температура калибровочного источника (ленточная вольфрамовая лампа), определяемая

образцовым пирометром; $\varepsilon_T(\lambda_1)$, $\varepsilon_T(\lambda_2)$ – излучательная способность вольфрама; $E(m, \lambda_1)$, $E(m, \lambda_2)$ – функции показателя преломления. Все размерности в модели (2)–(7) соответствуют системе СИ. Отношение $E(m, \lambda_1)/E(m, \lambda_2)$ определялось при помощи полученных данных об $E(m, 1064)/E(m, 532)$ с использованием предположения линейной зависимости $E(m)$ от длины волны. В итоге абсолютное значение $E(m)$ на длине волны нагревающего лазера может быть извлечено при сравнении максимальных температур лазерного нагрева T_p^0 , полученных экспериментально и теоретически по выражениям (6) и (7), т.е. величина $E(m)$ при фиксированной плотности лазерной энергии определяется итерационно путем ее варьирования до тех пор, пока разница температур, определенных по (6), (7), не станет меньше 3 К.

На рис. 4 представлен пример извлечения абсолютного значения $E(m)$ на длине волны 1064 нм для сажевых частиц, синтезированных в ходе пиролиза ацетилена в ударной трубе при варьировании плотности лазерной энергии. Когда плотность энергии лазера увеличивается выше порога сублимации ≈ 100 мДж/см², извлеченные значения $E(m)$ уменьшаются. Данный эффект можно объяснить пренебрежением тепловыми потерями на сублимацию при теоретическом определении максимальной температуры нагрева частиц T_p^0 в уравнении (6). При плотностях лазерной энергии ниже порога сублимации 50–100 мДж/см² извлеченные значения $E(m)$ практически не изменяются. При плотностях энергии ниже 50 Дж/см² сигналы ЛИИ малы, что приводит к большим погрешностям в определении $E(m)$. Погрешность определения $E(m)$ составляла $\sim 5\%$ с учетом погрешности определения параметров: плотности частиц $\rho = 1860 \pm 280$ кг/м³, теплоемкости частиц $c_p = 2000 \pm 50$ кДж/кг, максимальной температуры частиц $T_p = 3500 \pm 200$ К, температуры пламени $T_g = 1800 \pm 150$ К и плотности энергии в лазерном импульсе $R_0 = 0.1 \pm 0.0025$ Дж/см².

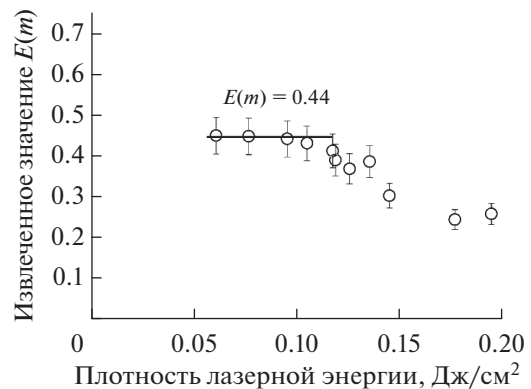


Рис. 4. Измерение функции коэффициента преломления $E(m)$ на длине волны 1064 нм при пиролизе 3% ацетилена в ударной трубе.

Известно, что комплексный показатель преломления сажи, а следовательно, и функция коэффициента преломления сажевых частиц зависят от температуры [14, 30]. В настоящее время общепризнанным является факт зависимости комплексного показателя преломления частиц сажи от их внутренней структуры. Известно, что углеродные структуры — одно из самых стабильных веществ при высоких температурах. Внутренняя структура сажи сохраняется до температур порядка 3000°C, после достижения которой начинается так называемый “отжиг” сажи с образованием более упорядоченной структуры, состоящей из концентрических графитовых слоев с внутренней полостью. Оптические свойства таких структур отличаются от оптических свойств сажи [31]. Температура пламен в настоящих условиях обычно составляет менее 1800 К, поэтому влиянием температуры на функцию коэффициента преломления сажевых частиц можно пренебречь при плотности энергии нагревающего лазера ниже порога сублимации 0.1 Дж/см² для наносекундного лазерного излучения на длине волны 1064 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия. Для анализа структуры частиц сажи использовалась просвечивающая электронная микроскопия. Образцы частиц помещались на медные решетки для электронной микроскопии, покрытые микродырчатым углеродным монослоем. Для взятия образцов из пламени решетки устанавливались в держателе с механическим пневмоприводом для его введения в пламя на определенной высоте над срезом горелки. Время экспозиции решетки в пламени составляло 100 мс. В случае экспериментов в ударной трубе образцы сажи механическим образом собирались со стенок после окончания эксперимента и помещались на решетки для электронного микроскопа после окончания эксперимента. Образцы частиц анализировались на ПЭМ FEI Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ в Федеральном исследовательском центре кристаллографии и фотоники РАН.

Алгоритм анализа изображений ПЭМ высокого разрешения описан в [32, 33]. Обработка изображений проводилась с помощью программы анализа изображений ImageJ. Процедура обработки включала этап выделения характерного участка структуры сажи на ПЭМ-изображении высокого разрешения. Выбранные области изображения сохранялись как восьмибитные полутоновые изображения размером 512 × 512 пикселей. Необработанные оцифрованные изображения преобразовывались при помощи быстрого преобразования Фурье и отфильтровывались с использованием кольцевых масок с размерами 0.335 нм (расстояние между графитовыми слоями) и 0.7 нм (при которых силы Ван-дер-Ваальса между двумя слоями можно считать незначительными). После обратного преобразования мелкие детали изображения игнорируются. Отфильтрованное изображе-

ние преобразовывалось в бинарное черно-белое изображение путем установки порогового значения яркости для фазовой границы. Полученное изображение скелетонизировалось путем сжатия темных областей до тех пор, пока они не станут шириной в один пиксель. Каждая отдельная полоса рассматривается как независимый объект — графеновая плоскость, видимая с торца. Полосы менее 0.25 нм исключались, поскольку это значение соответствует размеру только одного ароматического кольца. Скелетонизированные изображения позволяли проводить статистические измерения длины, кривизны (отношение длины полосы к прямому расстоянию между концами полосы) и межплоскостного расстояния между параллельными полосами внутри структуры частиц сажи. На рис. 5. показан пример преобразования изображения ПЭМ ВР в структуру углеродного скелета сажевой частицы, содержащей кристаллиты (выделены кружком).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы сравнивать полученные данные по измерениям оптических свойств, необходимо определить основную характеристику сажевых частиц. В пламенах в качестве такого параметра используется высота пламени. По мере увеличения высоты растет время реакции и происходят процессы пиролиза углеводородов, образования полиароматических соединений, формирование из них прекурсоров сажевых частиц и, наконец, рост самих частиц. Те частицы, которые методами диагностики определяются как сажевые (т.е. спектральные зависимости их поглощения и излучения описываются законом Планка), по мере увеличения высоты пламени увеличиваются в размерах примерно от 5 до 20–50 нм. Поскольку время реакции (синтеза сажевых частиц) в условиях, отличных от пламенных, может сильно варьироваться в зависимости от параметров процесса (температура, давление, скорости газовых потоков), в данной работе предложено анализировать изменения свойств сажевых наночастиц в зависимости от их размера. Действительно, во многих случаях размер сажевых частиц коррелирует со стадией их роста и особенностями их внутренней структуры, связанной с оптическими свойствами [23–25]. На рис. 6 представлены значения коэффициента пре-

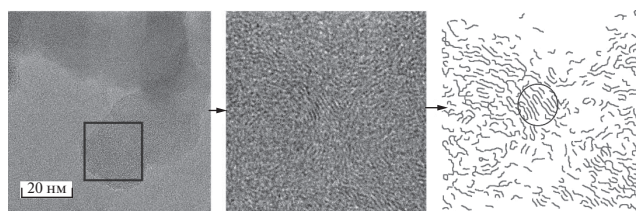


Рис. 5. Преобразование изображения высокого разрешения в скелетонизированную структуру сажевой частицы, содержащей кристаллиты.

ломления на длине волны 1064 нм, измеренные в данной работе в пламени пропилен–воздух и при пиролизе этилена, ацетилен и пропилен за отраженными ударными волнами в ударной трубе методом ЛИИ. Для сравнения приведены данные, полученные в пламенах этилен–воздух и ацетилен–воздух [24, 25], а также в предварительно перемешанных и диффузионных пламенах различных углеводородов, где были известны размеры сажевых частиц [9, 11, 16, 34–36].

Несмотря на значительный разброс значений $E(m)$, видна тенденция роста $E(m)$ от среднего размера сажевых частиц в диапазоне 8–20 нм. В рамках отдельных серий экспериментов увеличение $E(m)$ от 0.2 до 0.5 видно более отчетливо. При больших размерах частиц тенденции увеличения $E(m)$ не просматривается. Причиной такого поведения является значительная трансформация внутренней структуры сажевых частиц в данном диапазоне размеров от так называемых “молодых” до “взрослых” частиц сажи, после чего их структура и, соответственно, свойства уже не изменяются и рост сажи происходит в основном за счет агрегации первичных частиц [23]. Разброс представленных данных обусловлен, скорее всего, влиянием различных условий синтеза по давлению, температуре, скорости потока в пламенах, когда трансформация структуры сажевых частиц происходит при меньших или больших размерах, а также кинетикой их формирования, связанной с различными видами используемых углеводородов. Однако надо отметить, что коэффициент преломления на длине волны 1064 нм во всех исследованных случаях не превышает 0.55 даже для частиц больших размеров, а минимальное измеренное значение составляет 0.2 для самых “молодых” частиц, которые можно

зарегистрировать оптическими методами и методом электронной микроскопии. Таким образом, следует констатировать, что с ростом размеров сажевых частиц в неизменных условиях их поглощательная способность в ближней ИК-области спектра увеличивается. Наибольшей поглощающей способностью по сравнению с другими частицами на длине волны 1064 нм обладает ацетиленовая сажа на последних стадиях ее роста в пламенах и сажа, полученная при пиролизе ацетилен и пропилен за ударными волнами.

На рис. 7 представлена зависимость отношения коэффициентов преломления на длинах волн 1064 и 532 нм в зависимости от размеров сажевых частиц. На рисунке приведены как результаты, полученные в настоящей работе во время измерений в пламени пропилен–воздух и при пиролизе пропилен, этилена и ацетилен за отраженными ударными волнами, так и литературные данные, полученные в пламенах в других условиях [14, 16, 18, 34–36]. Важность этих результатов заключается в возможности определить значение функции коэффициента преломления на произвольной длине волны в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра (500–1000 нм), где зависимость $E(m)$ от длины волны можно считать линейной в первом приближении [7]. Вид линейной интерполяции зависимости $E(m)$ от длины волны определяется исходя из двух точек $E(m, 1064)$ и $E(m, 532)$, которые получены из эксперимента с помощью прямого измерения $E(m, 1064)$ и отношения $E(m, 1064)/E(m, 532)$. При этом для каждой высоты и вида пламени эта зависимость будет различной.

Полученные в разных условиях данные лежат в диапазоне 0.8–1.5. Прослеживается слабое увели-

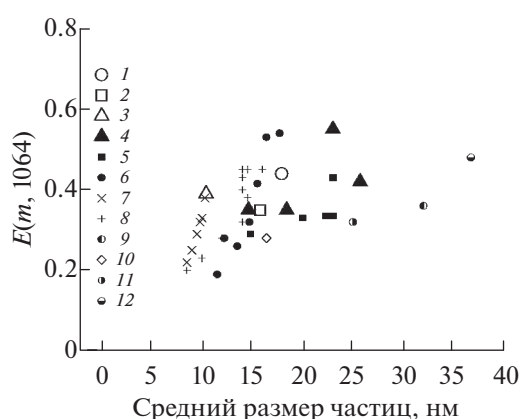


Рис. 6. Функция коэффициента преломления сажи на длине волны 1064 нм в зависимости от среднего размера сажевых частиц, полученных: 1 – при пиролизе ацетилен в УТ (данная работа), 2 – этилена, 3 – пропилен, 4 – в пламени пропилен (данная работа), 5 – этилена [24], 6 – ацетилен [25], 7 – метана [11], 8 – этилена [9], 9 – различных углеводородов [35], 10 – в дизельном пламени [16], 11 – различных углеводородов [34], 12 – этана [36].

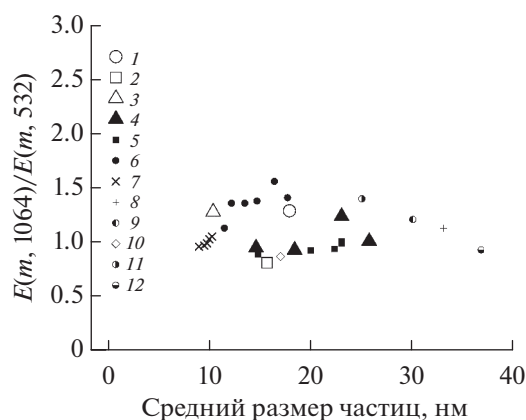


Рис. 7. Зависимость отношения функции коэффициента преломления на длине волны 1064 нм к значению на длине волны 532 нм в зависимости от размеров сажевых частиц, полученных: 1 – при пиролизе ацетилен в УТ (данная работа), 2 – этилена, 3 – пропилен, 4 – в пламени пропилен (данная работа), 5 – этилена [24], 6 – ацетилен [25], 7 – метана [18], 8 – этилена [14], 9 – различных углеводородов [35], 10 – в дизельном пламени [16], 11 – различных углеводородов [34], 12 – этана [36].

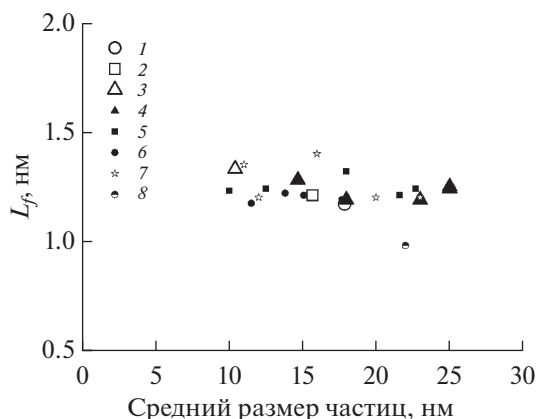


Рис. 8. Зависимость от размера частиц средней длины графеновых плоскостей в структуре сажевых частиц, полученных: 1 — при пиролизе ацетилена в УТ (данная работа), 2 — этилена, 3 — пропилена, 4 — в пламени пропилена (данная работа), 5 — этилена [24], 6 — ацетилена [25], 7 — этилена [3], 8 — в дизельном двигателе [37].

чение данного отношения в рамках отдельных серий экспериментов по мере увеличения размеров сажевых частиц. При этом наибольшие значения отношения $E(m, 1064)/E(m, 532) = 1.3–1.5$ зарегистрированы для ацетиленовой сажи [25] и сажи, синтезированной при пиролизе пропилена за ударными волнами, где наблюдались более высокие температуры, относительно условий, при которых получен основной массив данных. В то же время остальные результаты измерений отношения $E(m, 1064)/E(m, 532)$, представленные на рис. 7, лежат в основном в диапазоне 0.9–1.1. Следовательно, при анализе зависимости оптических свойств сажевых частиц от длины волны необходимо учитывать вид используемого для их синтеза углеводорода и температурные условия их синтеза. Таким образом, поглощение сажевыми частицами излучения в ближнем ИК-спектре увеличивается или остается постоянным относительно поглощения света в видимом диапазоне с увеличением среднего размера сажевых частиц и зависит от вида используемого для их синтеза углеводорода. При этом ацетиленовая сажа на последних стадиях ее роста и сажа, полученная при пиролизе ацетилена и пропилена за ударными волнами, показывают максимальную поглощающую способность на 1064 нм по отношению к той же величине на более коротких длинах волн.

Как было отмечено ранее, оптические свойства сажевых частиц должны коррелировать с изменениями в их внутренней структуре [19]. Используя данные, полученные при помощи анализа изображений сажевых частиц, извлеченных на различных стадиях их роста, можно найти корреляцию их структуры и оптических свойств. На рис. 8 представлены данные измерений средней

длины графеновых плоскостей, которые составляют основу структуры сажевых частиц, от размера. Данные получены при статистической обработке изображений образцов, взятых из пламени пропилен–воздух на различных высотах, и образцов, извлеченных из ударной трубы после пиролиза пропилена, этилена и ацетилена за отраженными ударными волнами. Здесь же представлены аналогичные данные для сажевых частиц, извлеченных из пламен ацетилен–воздух [25] и этилен–воздух [24], а также данные [3] для сажевых частиц, извлеченных из этиленового пламени и дизельного двигателя [37]. Зависимости средней длины графеновых плоскостей от размеров частиц нет, и значит, нет и корреляции этого параметра структуры с оптическими свойствами частиц сажи. Средняя длина графеновых плоскостей для всех исследованных типов сажевых частиц — порядка 1.2 ± 0.1 нм. Исключение составляют данные для сажи, извлеченной из дизельного двигателя, где условия синтеза по давлению и температуре существенно отличаются от исследованных условий синтеза сажевых частиц.

На рис. 9 представлены данные по кривизне графеновых плоскостей в структуре сажевых частиц в зависимости от их размера. Кривизна графеновых плоскостей определялась как отношение видимой с торца полной длины графеновой плоскости к кратчайшему расстоянию между концами этой проекции. Как и для рис. 8, данные получены при статистической обработке изображений образцов, взятых из пламени пропилен–воздух на различной высоте, и образцов, извлеченных из ударной трубы после пиролиза пропилена, этилена и ацетилена за отраженными ударными волнами. Здесь же представлены аналогичные данные для сажевых частиц, извлеченных из пламен ацетилен–воздух [25] и этилен–воздух [24], а также представлены данные из работ [3, 37].

Согласно настоящим измерениям, наблюдается слабое уменьшение кривизны графеновых плоскостей от 1.4 до 1.3 при росте сажевых частиц в диапазоне 10–25 нм. В работе [3] измерена меньшая кривизна графеновых плоскостей порядка 1.2 вне зависимости от размеров сажевых частиц. Возможно, это связано с отличиями в методике статистической обработки изображений, полученных с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Сомнительно, чтобы такое небольшое изменение кривизны графеновых плоскостей в структуре сажевых частиц могло бы быть причиной наблюдаемых изменений их оптических свойств.

Последним рассматриваемым параметром структуры сажевых частиц является среднее расстояние между параллельными графеновыми плоскостями, которые составляют участки кристаллической структуры внутри частицы (рис. 5). На рис. 10 средние межплоскостные расстояния представлены в зависимости от среднего размера

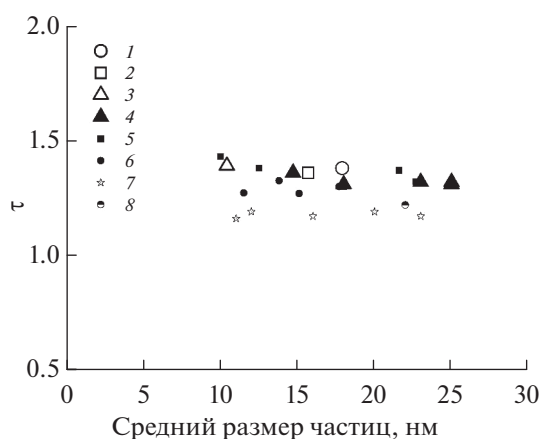


Рис. 9. Средняя кривизна графеновых плоскостей в структуре сажевых частиц в зависимости от их размера для частиц, полученных: 1 – при пиролизе ацетилена в УТ (данная работа), 2 – этилена, 3 – пропилена, 4 – в пламени пропилена (данная работа), 5 – этилена [24], 6 – ацетилена [25], 7 – этилена [3], 8 – в дизельном двигателе [37].

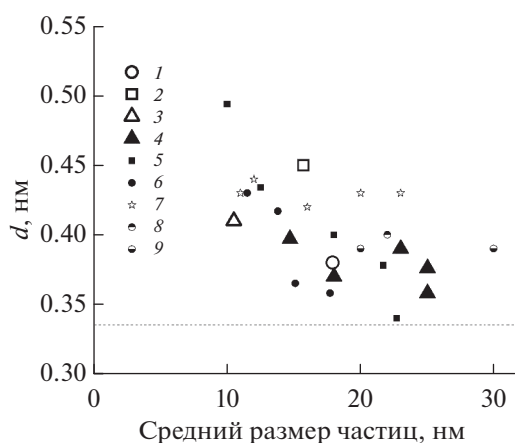


Рис. 10. Среднее расстояние между графеновыми плоскостями в сажевых частицах в зависимости от их среднего размера для частиц, полученных: 1 – при пиролизе ацетилена в УТ (данная работа), 2 – этилена, 3 – пропилена, 4 – в пламени пропилена (данная работа), 5 – этилена [24], 6 – ацетилена [25], 7 – этилена [3], 8 – в дизельном двигателе [37], 9 – этилена [38].

сажевых частиц, синтезированных в данной работе при горении пропилена и при пиролизе пропилена, этилена и ацетилена, а также приведены результаты работ [3, 24, 25, 37, 38].

Из рис. 10 можно увидеть тенденцию существенного сокращения межплоскостного расстояния от 0.5 нм до значения 0.35 нм, близкого к межплоскостному расстоянию в графите (0.335 нм), при росте средних размеров сажевых частиц от 10 до 25 нм. Таким образом, среди рассматриваемых параметров структуры сажевых частиц межплоскостное расстояние является параметром, коррелирующим с поведением оптических свойств в том же диапазоне размеров сажевых частиц. Можно заключить, что при уменьшении среднего расстояния между параллельными графеновыми плоскостями в структуре сажевых частиц их функция коэффициента преломления, а фактически – поглощательная способность на длине волны 1064 нм, увеличивается от 0.2 до 0.4–0.55 (в зависимости от вида углеводорода и условий синтеза). При этом поглощательная способность на более коротких длинах волн (по крайней мере до 532 нм) остается постоянной или уменьшается относительно поглощательной способности на длине волны 1064 нм, достигая разницы в 1.5 раза в зависимости от условий синтеза. Кроме этого, при анализе микрофотографий высокого разрешения можно отметить увеличение как количества кристаллитов в структуре сажевых частиц, так и количества параллельных графеновых плоскостей в них с увеличением среднего размера сажевых частиц. На начальных стадиях роста сажевых частиц при их минимальных средних размерах до 10–12 нм в структуре редко встречаются более двух параллельных графеновых плоскостей. Количество таких спаренных плоскостей в “молодых” частицах

тоже мало, и таким образом, “молодую” сажевую частицу можно охарактеризовать как объект с аморфной структурой. По мере роста сажевых частиц до средних размеров 20 нм и более количество параллельных графеновых плоскостей в одном кристаллите увеличивается до 5 и более. При этом такие кристаллические области занимают все больший объем частицы, что приводит к тому, что до 50% от площади скелетонизированного изображения занимают кристаллические структуры. Уменьшение среднего межплоскостного расстояния качественно коррелирует с увеличением количества графеновых плоскостей в кристаллите и увеличением количества самих кристаллитов по мере роста сажи от “молодых” до “взрослых” частиц. Однако для количественной оценки соотношения аморфных и кристаллических участков структуры сажевой частицы необходима разработка новых экспериментальных и аналитических подходов.

Влияние рассмотренного изменения структуры сажевых частиц на их оптические свойства объясняется изменением ширины оптической запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны для сажевых частиц составляет менее 2 эВ [19], что характерно для полупроводников, и снижается по мере их роста. С точки зрения структуры это связано с увеличением количества атомов углерода с sp^2 -гибридизацией, из которых состоят графеновые плоскости внутри частицы. Наличие большого количества параллельных плоскостей с близким к графитовому межплоскостным расстоянием способствует снижению ширины запрещенной зоны, что может приводить к увеличению количества электронов, поглощающих в ближней ИК-области спектра. Необходимо отметить, что наряду с оптическими свойствами сажевых частиц по мере их роста из-

меняются также теплофизические свойства, такие как плотность и теплоемкость [39].

В совокупности эти факторы (снижение межплоскостного расстояния и увеличение количества и размера кристаллитов) характеризуют процесс графитизации сажевых частиц по мере их роста. Соответственно, изменение оптических свойств сажи в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра прямо зависит от степени их графитизации. Необходимо отметить, что увеличения степени графитизации сажевых частиц можно достичь искусственным путем, например при нагреве сажевых частиц до температур выше 3000 К [40]. Таким образом, можно получать частицы с заданными оптическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных в настоящей работе и имеющихся литературных данных по оптическим свойствам и параметрам структуры сажевых частиц позволяет сделать следующие выводы. Функция показателя преломления сажевых частиц, синтезированных в различных условиях, измерена на длине волны 1064 нм и зависит от их средних размеров. Величина $E(m)$ увеличивается от 0.2 до 0.5 в диапазоне средних размеров 7–20 нм. При больших размерах частиц дальнейшего увеличения $E(m)$ не происходит, что может свидетельствовать об окончании их роста, связанного с трансформацией внутренней структуры от так называемых “молодых” до “взрослых” частиц сажи. Разброс измеренной величины $E(m, 1064)$ в различных экспериментах обусловлен влиянием различных условий синтеза по давлению, температуре, скорости потока, а также кинетикой их формирования, связанной с различными видами используемых для их синтеза углеводородов.

Измерения отношения функций коэффициента преломления на длинах волн 1064 и 532 нм позволяет определить значение функции коэффициента преломления на произвольной длине волны в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра (500–1000 нм), где зависимость $E(m)$ от длины волны можно считать линейной в первом приближении. Полученные данные по отношению $E(m, 1064)/E(m, 532)$ лежат в диапазоне 0.8–1.5. Отмечено слабое увеличение данного отношения в рамках отдельных серий экспериментов по мере увеличения размера сажевых частиц. При этом наибольшие значения отношения $E(m, 1064)/E(m, 532) = 1.3–1.5$ зарегистрированы для ацетиленовой сажи и сажи, синтезированной при пиролизе пропилена за ударными волнами, где наблюдалось превышение температуры, относительно условий получения основного массива данных.

Исследованное существенное изменение оптических свойств сажевых частиц в зависимости от их размеров коррелирует с уменьшением среднего расстояния между соседними параллельны-

ми графеновыми плоскостями, составляющими структуру сажевых частиц, от 0.5 нм до значения 0.35 нм, близкого к межплоскостному расстоянию в графите (0.335 нм), при росте средних размеров сажевых частиц от 10 до 25 нм. При уменьшении среднего расстояния между параллельными графеновыми плоскостями в структуре сажевых частиц их функция коэффициента преломления, или их поглощательная способность, на длине волны 1064 нм увеличивается от 0.2 до 0.4–0.55 (в зависимости от вида углеводорода и условий синтеза). При этом поглощательная способность на более коротких длинах волн (по крайней мере до 532 нм) остается постоянной или уменьшается относительно поглощательной способности на длине волны 1064 нм, достигая разницы в 1.5 раза, в зависимости от условий синтеза. Уменьшение среднего межплоскостного расстояния качественно коррелирует с увеличением количества параллельных графеновых плоскостей в структуре сажи и увеличением количества таких кристаллитов по мере роста сажи от “молодых” до “взрослых” частиц. Полученные данные могут найти применение при расчете радиационных потоков в продуктах сгорания и коэффициентов поглощения аэрозолей, содержащих сажевые частицы.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-79-10204).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bond T.C., Bergstrom R.W. Light Absorption by Carbonaceous Particles: an Investigative Review // *Aerosol Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 27.
2. Белов Г.В., Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Морозов И.В. Опыт создания теплофизических баз данных с использованием современных информационных технологий // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 4. С. 615.
3. Botero M.L., Sheng Y., Akroyd J., Martin J., Dreyer J.A.H., Yang W., Kraft M. Internal Structure of Soot Particles in a Diffusion Flame // *Carbon.* 2019. V. 141. P. 635.
4. Гуренцов Е.В., Еремин А.В. Измерение размеров углеродных и железных наночастиц методом лазерно-индуцированной инкаандесценции // *ТВТ.* 2011. Т. 47. № 5. С. 687.
5. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю. Исследование термодинамических свойств углеродных наночастиц методом лазерного нагрева // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 5. С. 737.
6. Gurentsov E. A Review on Determining the Refractive Index Function, Thermal Accommodation Coefficient and Evaporation Temperature of Light Absorbing Nanoparticles Suspended in Gas the Phase Using the Laser-induced Incandescence // *Nanotechnol. Rev.* 2018. V. 7. P. 583.
7. Snelling D.R., Liu F., Smallwood G.J. Determination of the Soot Absorption Function and Thermal Accommodation Coefficient Using Low-fluence LII in a Laminar Coflow Ethylene Diffusion Flame // *Combust. Flame.* 2004. V. 136. P. 180.
8. Snelling D., Thomson K., Liu F., Smallwood G. Comparison of LII Derived Soot Temperature Measurements with LII Model Predictions for Soot in a Laminar Diffusion Flame // *Appl. Phys. B.* 2009. V. 96. P. 657.

9. *Bladh H., Johnsson J., Olofsson N.-E., Bohlin A., Bengtsson P.-E.* Optical Soot Characterization Using Two-color Laser-induced Incandescence (2C-LII) in the Soot Growth Region of a Premixed Flat Flame // *Proc. Combust. Inst.* 2011. V. 33. P. 641.
10. *Olofsson N.-E., Simonsson J., Török S., Bladh H., Bengtsson P.-E.* Evolution of Properties for Aging Soot in Premixed Flat Flames Studied by Laser-induced Incandescence and Elastic Light Scattering // *Appl. Phys. B.* 2015. V. 119. P. 669.
11. *Bejaoui S., Batut S., Therssen F., Lamoureux N., Desgroux P., Liu F.* Measurements and Modeling of Laser-induced Incandescence of Soot at Different Heights in a Flat Premixed Flame // *Appl. Phys. B.* 2015. V. 118. P. 449.
12. *Eremin A.V., Gurentsov E.V., Popova E., Priemchenko K.* Size Dependence of Complex Refractive Index Function of Growing Nanoparticles // *Appl. Phys. B.* 2011. V. 104. P. 285.
13. *Therssen E., Bouvier Y., Schoemaeker-Moreau C., Mercier X., Desgroux P., Ziskind M., Focsa C.* Determination of the Ratio of Soot Refractive Index Function $E(m)$ at the Two Wavelengths 532 and 1064 nm by Laser Induced Incandescence // *Appl. Phys. B.* 2007. V. 89. P. 417.
14. *Michelsen H.A., Schrader P.E., Goulay F.* Wavelength and Temperature Dependences of the Absorption and Scattering Cross Sections of Soot // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 2175.
15. *López-Yglesias X., Schrader P.E., Michelsen H.A.* Soot Maturity and Absorption Cross Sections // *J. Aerosol Sci.* 2014. V. 75. P. 43.
16. *Yon J., Lemaire R., Therssen E., Desgroux P., Coppalle A., Ren K.F.* Examination of Wavelength Dependent Soot Optical Properties of Diesel and Diesel/Rapeseed Methyl Ester Mixture by Extinction Spectra Analysis and LII Measurements // *Appl. Phys. B.* 2011. V. 104. P. 253.
17. *Cléon G., Amodeo T., Faccinotto A., Desgroux P.* Laser Induced Incandescence Determination of the Ratio of the Soot Absorption Functions at 532 nm and 1064 nm in the Nucleation Zone of a Low Pressure Premixed Sooting Flame // *Appl. Phys. B.* 2011. V. 104. P. 297.
18. *Bejaoui S., Lemaire R., Desgroux P., Therssen F.* Experimental Study of the $E(m, \lambda)/E(m, 1064)$ Ratio as a Function of Wavelength, Fuel Type, Height above the Burner and Temperature // *Appl. Phys. B.* 2014. V. 116. № 2. P. 313.
19. *Jager C., Henning Th., Schlogl R., Spillecke O.* Spectral Properties of Carbon Black // *J. Non-Crystall. Solids.* 1999. V. 258. P. 161.
20. *Fernandez-Alos V., Watson J.K., Vander Wal R., Mathews J.P.* Soot and Char Molecular Representations Generated Directly from HRTEM Lattice Fringe Images Using Fringe3D // *Combust. Flame.* 2011. V. 158. P. 1807.
21. *Alfe M., Apicella B., Barbella R., Rouzaud J.N., Tregrossi A., Ciajolo A.* Structure–Property Relationship in Nanostructures of Young and Mature Soot in Premixed Flames // *Proc. Combust. Inst.* 2009. V. 32. P. 697.
22. *De Falco G., Commodo M., Bonavolonta C., Pepe G.P., Minutolo P., D'Anna A.* Optical and Electrical Characterization of Carbon Nanoparticles Produced in Laminar Premixed Flames // *Combust. Flame.* 2014. V. 161. P. 3201.
23. *Apicella B., Pre P., Alfe M., Ciajolo A., Gargiulo V., Russo C., Tregrossi A., Deldique D., Rouzaud J.N.* Soot Nanostructure Evolution in Premixed Flames by High Resolution Electron Transmission Microscopy (HRTEM) // *Proc. Combust. Inst.* 2015. V. 35. P. 1895.
24. *Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kolotushkin R.N.* The Change of Soot Refractive Index Function along the Height of Premixed Ethylene/Air Flame and Its Correlation with Soot Structure // *Appl. Phys. B.* 2020. V. 126. P. 125.
25. *Drakon A.V., Eremin A.V., Gurentsov E.V., Mikheyeva E.Yu., Kolotushkin R.N.* Optical Properties and Structure of Acetylene Flame Soot // *Appl. Phys. B.* 2021. V. 127. P. 81.
26. *McEnally C.S., Köylü Ü.Ö., Pfeifferle L.D., Rosner D.E.* Soot Volume Fraction and Temperature Measurements in Laminar Nonpremixed Flames Using Thermocouples // *Combust. Flame.* 1997. V. 109. P. 701.
27. *Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al.* JANAF Thermochemical Tables Third Edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1985. V. 14. P. 1.
28. *Michelsen H.A.* Understanding and Predicting the Temporal Response of Laser-induced Incandescence from Carbonaceous Particles // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 7012.
29. *Kock B., Kayan C., Knipping J., Ortner H.R., Roth P.* Comparison of LII and TEM Sizing During Synthesis of Iron Particle Chains // *Proc. Combust. Inst.* 2004. V. 30. P. 1689.
30. *Stagg B.J., Sharalampopoulos T.T.* Refractive Indices of Pyrolytic Graphite, Amorphous Carbon and Flame Soot in the Temperature Range 25° to 600°C // *Combust. Flame.* 1993. V. 94. P. 381.
31. *Vander Wal R.L.* Laser-induced Incandescence: Excitation and Detection Conditions, Material Transformations and Calibration // *Appl. Phys. B.* 2009. V. 96. P. 601.
32. *Shim H.-S., Hurt R.H., Yang N.Y.C.* A Methodology for Analysis of 002 Lattice Fringe Images and Its Application to Combustion-derived Carbons // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 29.
33. *Galvez A., Herlin-Boime N., Reynaud C., Clinard C., Rouzaud J.-N.* Carbon Nanoparticles from Laser Pyrolysis // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 2775.
34. *Köylü Ü.Ö., Faeth G.M.* Spectral Extinction Coefficients of Soot Aggregates from Turbulent Diffusion Flames // *ASME J. Heat Transfer.* 1996. V. 118. P. 415.
35. *Krishnan S.S., Lin K.-C., Faeth G.M.* Extinction and Scattering Properties of Soot Emitted from Buoyant Turbulent Diffusion Flames // *J. Heat Transfer.* 2001. V. 123. P. 331.
36. *Zhu J., Choi M.Y., Mulholland G.W., Gritzo L.A.* Soot Scattering Measurements in the Visible and Near-infrared Spectrum // *Proc. Combust. Inst.* 2000. V. 28. P. 439.
37. *Zhang Y., Zhang R., Rao L., Kook S.* A Comparison between in-Flame and Exhaust Soot Nanostructures in a Light-duty Diesel Engine // *SAE Tech. Paper.* 2017. <https://doi.org/10.4271/2017-01-0710>
38. *Alfe M., Apicella B., Rouzaud J.N., Tregrossi A., Ciajolo A.* The Effect of Temperature on Soot Properties in Premixed Methane Flames // *Combust. Flame.* 2010. V. 157. P. 1959.
39. *Michelsen H.A.* Effects of Maturity and Temperature on Soot Density and Specific Heat // *Proc. Combust. Inst.* 2021. V. 38. P. 1197.
40. *Apicella B., Pré P., Rouzaud J.N., Abrahamson J., Vander Wal R.L., Ciajolo A., Tregrossi A., Russo C.* Laser-induced Structural Modifications of Differently Aged Soot Investigated by HRTEM // *Combust. Flame.* 2019. V. 204. P. 13.