

04

Особенности формирования углерода при разложении метана в коронном разряде с цилиндрическим многоигольчатым катодом и тангенциальной подачей газа

© И.Х. Худайкулов¹, В.М. Ротштейн¹, А.В. Тен^{1,2}, У.Б. Хурсанов¹, Н.Д. Матюсупова¹, Х.Б. Ашуров¹

¹ Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

² АО „Узкимёсаноат“, Ташкент, Узбекистан

E-mail: i_khudaykulov@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 июля 2026 г.

В окончательной редакции 7 августа 2026 г.

Принято к публикации 10 августа 2026 г.

Представлена модернизированная установка для плазмохимического разложения метана в коронном разряде с цилиндрическим многоигольчатым катодом, тангенциальным вводом рабочего газа и системой охлаждения реактора. Исследованы структурные характеристики образующегося углерода методами рентгеновской дифракции (XRD) и рамановской спектроскопии. По данным XRD установлено формирование преимущественно аморфного или слабографитизированного углерода. Предложенная конструкция реактора, включающая отверстия под каждой иглой катода, обеспечивает стабилизацию коронного разряда и более однородное распределение плазмы. В результате отношение интегральных интенсивностей *D*- и *G*-полос, определенное по данным рамановской спектроскопии, уменьшается с 1.24 до 1.01, что свидетельствует о повышении степени структурной упорядоченности углеродного материала.

Ключевые слова: коронный разряд, плазмохимическое разложение метана, углеродные материалы, рамановская спектроскопия, рентгеновская дифракция, графитизация.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.22.63881.20850

Процесс разложения метана представляет значительный интерес как метод получения водорода и углеродных наноматериалов [1,2], а также в контексте решения глобальной проблемы увеличения концентрации парниковых газов в атмосфере, к числу которых относится метан.

Среди различных методов разложения метана (каталитический пиролиз, термическое разложение) плазмохимические методы выделяются возможностью проведения процесса при низких температурах и атмосферном давлении, высокой скоростью реакции и отсутствием необходимости в дорогостоящих катализаторах [3]. В частности, коронный разряд (КР) обеспечивает формирование стабильной и управляемой плазмы, богатой высокоэнергетическими электронами, способными эффективно диссоциировать молекулы метана [4].

Однако существующие лабораторные установки на основе КР сталкиваются с рядом проблем, таких как низкая производительность по целевому продукту, трудности с эффективным отводом тепла, а также образование углеродных отложений на электродах, приводящее к шунтированию и дестабилизации разряда [5,6].

Следует также учитывать, что кинетические особенности процесса и морфология образующегося углерода существенно зависят от условий синтеза, в частности от геометрии реактора и теплового режима [6].

Рамановская спектроскопия является одним из наиболее информативных неразрушающих методов исследования углеродных материалов [7–9]. Анализ положения,

интенсивности и ширины характерных полос *D* и *G* позволяет получать количественную информацию о степени упорядоченности графитоподобных структур, размерах кристаллитов и наличии дефектов [10].

Для материалов, синтезированных в низкотемпературной плазме, подобные исследования особенно важны, поскольку позволяют установить взаимосвязь между параметрами плазмохимического процесса и конечными структурными характеристиками продукта.

Целью настоящей работы являются разработка и экспериментальное исследование плазмохимического реактора с цилиндрическим многоигольчатым катодом, тангенциальным вводом рабочего газа и системой отверстий под каждой иглой, обеспечивающих локализацию коронного разряда, а также оценка влияния предложенной конструкции на структурные характеристики углерода, образующегося при разложении метана.

Базовая установка представляла собой плазмохимический реактор с плоским катодом (рис. 1, *a*) без тангенциального ввода рабочего газа и развитой системы охлаждения реакционной зоны. В процессе эксплуатации такой конструкции наблюдались локальные перегревы и неравномерность распределения газового потока, что отрицательно влияло на стабильность разряда и условия формирования углеродных материалов.

В модернизированной установке применен цилиндрический игольчатый катод с тангенциальным вводом рабочей газовой смеси и системой водяного охлаждения реакционной камеры (рис. 1, *b*). Конструктивные отличия

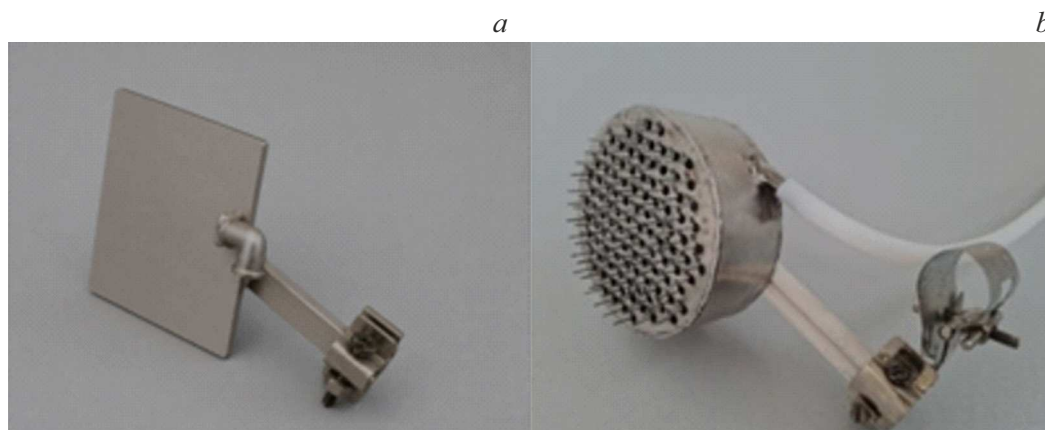


Рис. 1. Электродные системы плазмохимической установки. *a* — базовый плоский катод, *b* — модернизированный цилиндрический игольчатый катод с системой тангенциального ввода рабочего газа.

чия электродных систем представлены на рис. 1, *a, b*. Ключевой особенностью разработанной конструкции является сочетание тангенциального ввода рабочего газа с системой отверстий, выполненных под каждой иглой цилиндрического многоигольчатого катода. Наличие отверстий под каждой иглой обеспечивает подачу рабочей газовой смеси непосредственно в область максимальной напряженности электрического поля, где формируется локальная зона КР. Тангенциальная подача формирует вихревое течение газа, а отверстия обеспечивают локализацию КР непосредственно в зоне выхода метана. В результате возрастает эффективность взаимодействия активных частиц плазмы с молекулами CH_4 , что способствует более эффективному плазмохимическому разложению метана и формированию более упорядоченного углерода. Основным элементом модернизированной установки является реакционная камера из нержавеющей стали диаметром 200 mm и высотой 300 mm, оснащенная системой водяного охлаждения и смотровым окном для визуального контроля процесса. В верхней части реактора установлен цилиндрический игольчатый катод диаметром 85 mm и высотой 35 mm. В рабочем торце катода выполнено 105 отверстий диаметром 3 mm, в центре каждого из которых размещен игольчатый электрод диаметром 0.6 mm и длиной 8 mm. В качестве подложек использовали поликристаллические никелевые пластины, которые располагали в центральной части реакционной камеры на расстоянии 70 mm от торца цилиндрического многоигольчатого катода, в зоне наиболее интенсивного воздействия коронного разряда, где происходило осаждение формируемых углеродных структур. Рабочая газовая смесь Ar/CH_4 подавалась по касательной во внутренний объем катода, при этом обеспечивалось формирование вихревого потока и более равномерное распределение газа в зоне разряда. Такая тангенциальная подача реакционного потока способствует увеличению времени взаимодействия активных частиц плазмы с молекулами метана, что повышает

эффективность плазмохимического разложения CH_4 и формирования углеродных структур. Для возбуждения коронного разряда использовали модернизированный высоковольтный источник питания БП-100, оснащенный четырьмя лабораторными автотрансформаторами и современной выпрямительной мостовой схемой. Общая выходная мощность источника составляла до 7 kW. Эксперименты проводили при составе газовой смеси $\text{Ar}/\text{CH}_4 = 90/10$ (vol.%), общем расходе газа 0.9 l/min и времени синтеза 60 min.

Структурные характеристики полученных углеродных материалов исследовали методами рентгеновской дифракции (XRD) и рамановской спектроскопии. Результаты исследований использовали для оценки степени графитизации и структурного упорядочения синтезированных углеродных материалов.

На рис. 2 наблюдается широкий пик при $2\theta \approx 25.3^\circ$, соответствующий плоскости (002) углеродной фазы. Низкая интенсивность и значительная ширина данного пика свидетельствуют о слабой степени графитизации и наличии значительной доли неупорядоченного углерода. Интенсивные пики при $44.7, 51.9, 76.4, 92.9$ и 98.5° относятся к кристаллографическим плоскостям никелевой подложки.

Из рис. 3 видно, что пик *D* расположен при 1349 cm^{-1} , а пик *G* — при 1591 cm^{-1} . Пик *D* называют дисперсионным, он отражает нарушение кристаллической структуры графитовых материалов (дефекты) или аморфизацию. Сильный пик *D* в аморфном углероде указывает на высокий уровень беспорядка в материале. Пик *G* при 1591 cm^{-1} соответствует колебаниям атомов углерода типа sp^2 . Его положение и небольшая ширина свидетельствуют о частичной неупорядоченности атомов в материале. Также наблюдается пик $2D$ при 2691 cm^{-1} . Этот пик не связан с дефектами и отражает кристаллическую и электронную структуру материала. Комбинационный пик $D + G$ возникает вследствие сильного нарушения упорядоченности в кристалле. Из рис. 3 видно,

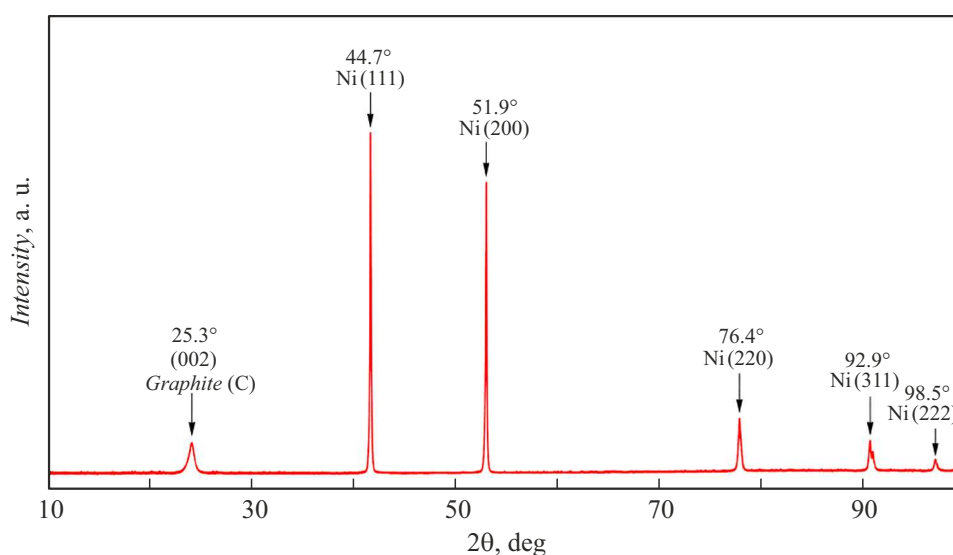


Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр углерода, полученного при разложении метана в коронном разряде.

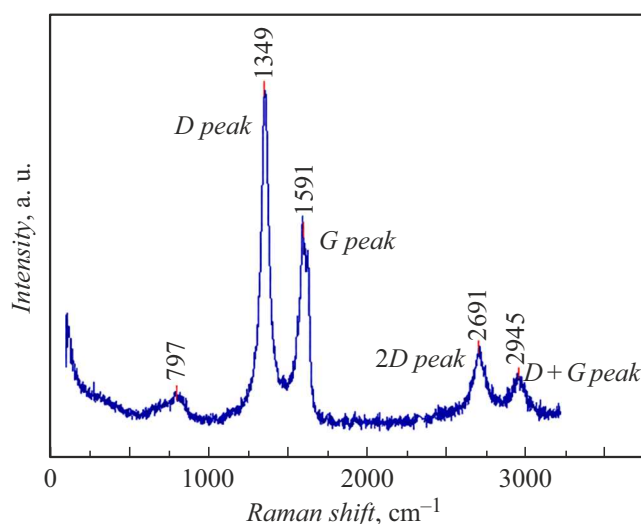


Рис. 3. Рамановский спектр углерода, полученного при разложении метана в коронном разряде.

что отношение интенсивностей D - и G -пиков $I_D/I_G > 1$ указывает на дефектную структуру, т.е. материал содержит больше аморфного углерода, чем графитизированного. Подъемы в левой части графика объясняются различными внешними фоновыми эффектами.

Следует отметить, что наличие D - и G -полос в рамановских спектрах не является достаточным основанием для идентификации оксида графена (GO) или восстановленного оксида графена, поскольку аналогичные полосы характерны и для других sp^2 -углеродных материалов [10]. В настоящей работе углерод получен плазмохимическим разложением метана без применения кислородсодержащих прекурсоров, а результаты рентгеновской дифракции не выявили характерного для GO максимума в области $2\theta \approx 10$ – 12° . Поэтому полученные спектры интерпретированы как соответствующие

преимущественно дефектному графитоподобному (аморфному и частично графитизированному) углероду. Обработку спектров выполняли с использованием программного обеспечения Wire 5.0 (Renishaw). Аппроксимацию проводили с использованием двух функций Лоренца после коррекции базовой линии. Определяли положения максимумов D - и G -полос, их полную ширину на полувысоте (FWHM) и отношение интегральных интенсивностей (I_D/I_G). Анализ спектров показал, что для модернизированной установки отношение I_D/I_G уменьшилось с 1.24 до 1.01, положение G -полосы сместилось с 1591 до 1584 cm^{-1} , а ее полуширина уменьшилась со 139 до 115 cm^{-1} , что свидетельствует о повышении степени структурной упорядоченности углеродного материала. Рамановские спектры обоих видов образцов демонстрировали характерные D -полосы,

обусловленные колебаниями углеродных атомов в дефектных областях и на границах зерен, и G -полосы, связанные с колебаниями sp^2 -гибридизированных атомов углерода в идеальной графитовой плоскости (~ 1360 и $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ соответственно). Отношение интенсивностей I_D/I_G для углерода с модернизированной установки составило 1.01 против 1.24 для базового, что соответствует более высокой степени упорядоченности углеродной структуры и увеличению среднего размера графитоподобных кристаллитов [11], вероятно из-за более стабильных термических условий в реакторе.

Важно отметить также смещение G -полосы с 1591 до 1584 cm^{-1} и уменьшение ее FWHM со 139 до 115 cm^{-1} . Такое смещение G -полосы в сторону меньших волновых чисел и уменьшение ее полуширины свидетельствуют о снижении внутренних напряжений и уменьшении степени дефектности углеродной матрицы, что коррелирует с уменьшением отношения I_D/I_G .

Полученные нами результаты спектроскопического анализа могут быть объяснены влиянием новых условий синтеза. В модернизированном реакторе тангенциальная геометрия ввода рабочего газа в объем цилиндрического игольчатого катода и эффективное охлаждение рабочей зоны реактора обеспечивают более однородное распределение температуры и плотности плазмы. Это способствует благоприятным условиям для более упорядоченного роста углеродных структур, в то время как в базовом реакторе локальные перегревы и нестабильность разряда приводили к образованию более аморфного и дефектного углерода.

Таким образом, в работе проведена модернизация экспериментальной установки для плазмохимического разложения метана в коронном разряде. Разработана новая конструкция плазмохимического реактора, отличающаяся использованием цилиндрического многоигольчатого катода, тангенциального ввода рабочего газа и системы отверстий, выполненных под каждой иглой, обеспечивающих локализацию коронного разряда непосредственно в зоне выхода метана. Результаты рентгеновской дифракции показали наличие широкого рефлекса углеродной фазы (002) при $2\theta \approx 25.3^\circ$, что свидетельствует о формировании преимущественно аморфного или слабографитизированного углерода. По данным рамановской спектроскопии установлено уменьшение отношения I_D/I_G с 1.24 до 1.01, смещение G -полосы в область меньших волновых чисел и уменьшение ее полуширины, что указывает на снижение дефектности и повышение степени структурной упорядоченности углеродной матрицы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Hantoko, W.U. Khan, A.I. Osman, M. Nasr, A.K. Rashwan, Y. Gambo, A. Al Shoaibi, S. Chandrasekar, M.M. Hossain, *Environ. Chem. Lett.*, **22** (4), 1623 (2024). DOI: 10.1007/s10311-024-01732-4
- [2] N.Z. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy*, **18** (3), 211 (1993). DOI: 10.1016/0360-3199(93)90021-2
- [3] I.R. Hamdani, A. Ahmad, H.M. Chulliyil, C. Srinivasakannan, A.A. Shoaibi, M.M. Hossain, *ACS Omega*, **8** (32), 28945 (2023). DOI: 10.1021/acsomega.3c01936
- [4] U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **30** (4), 1400 (2002). DOI: 10.1109/TPS.2002.804201
- [5] T.S. Batukaev, Y.A. Lebedev, *High Energy Chem.*, **59** (4), 415 (2025). DOI: 10.1134/S0018143925600181
- [6] M. Wnukowski, *Energies*, **16** (18), 6441 (2023). DOI: 10.3390/en16186441
- [7] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126 (1970). DOI: 10.1063/1.1674108
- [8] И.Х. Худайкулов, А.А. Исмаев, С.Х. Мирзакандова, Х.Б. Ашуров, М.М. Адилев, У.Ф. Бердиев, *Письма в ЖТФ*, **52** (15), 6 (2026). DOI: 10.61011/PJTf.2026.15.63394.20639
- [9] И.Х. Худайкулов, А.А. Рахимов, А.А. Исмаев, М.М. Адилев, *Письма в ЖТФ*, **52** (4), 51 (2026). DOI: 10.61011/PJTf.2026.04.62327.20493 [I.K. Khudaikulov, A.A. Rakhimov, A.A. Ismatov, M.M. Adilov, *Tech. Phys. Lett.*, **52** (2), 95 (2026). DOI: 10.61011/TPL.2026.02.63050.20493].
- [10] I.A. Pronin, A.S. Kitaev, A.S. Komolov, I.A. Filippov, A.A. Karmanov, N.D. Yakushova, A.A. Komolova, G. Korotcenkov, *Mater. Lett.*, **420**, 141147 (2026). DOI: 10.1016/j.matlet.2026.141147
- [11] X. Wei, S. Qi, J. Wu, X. Nie, Z. Lu, G. Zhang, *Diam. Relat. Mater.*, **118**, 108552 (2021). DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108552