

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-4-150-158>

УДК 661.666.411

МИКРОТОЛҚЫНДЫ РАЗРЯДТАҒЫ МЕТАННАН ЖАСАЛҒАН КӨМІРТЕКТІҢ ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗІ

**М. К. Скаков¹, А. Ж. Миниязов², И. А. Соколов², Т. Р. Туленбергенов¹,
А. А. Агатапова^{2,3*}, А. А. Сабыртаева², Б. Е. Бекмагамбетова²**

¹ «Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатов, Қазақстан

² ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

³ «Шәкәрім Университеті» КЕАҚ, Семей, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: agatanova@nnc.kz

Бұл жұмыста атмосфералық қысым кезінде микротолқынды разрядта метан пиролизі әдісімен синтезделген көміртегі материалдарын кешенді зерттеу нәтижелері келтірілген. Микротолқынды разряд қуатының әсерінен алынған көміртегінің морфологиялық, фазалық және текстуралық сипаттамалары зерттелді. Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) көмегімен қуаттың 0,6-дан 1,4 кВт-қа дейін алынған үлгілер бөлшектердің орташа мөлшерінің ~20,2 мкм-ден ~10,4 мкм-ге дейін азаюына және дисперсті құрылымның пайда болуына әкелетіні анықталды. Рентген фазалық талдау (РФТ) көміртектің аморфты турбостраттық құрылымнан процесс температурасының ұлғаюымен неғұрлым реттелген графит тәрізді фазаға ауысатынын көрсетті. Азотты төмен температуралық адсорбциялау әдістерімен (ВЕТ және ВЈН) көміртегі материалдары мезокеуекті құрылыммен сипатталатыны, ал меншікті беті мен көздер көлемінің максималды мәндері магнетронның минималды қуаты кезінде (тиісінше 628 м²/г және 5,04 см³/г) байқалатыны көрсетілген. Алынған нәтижелер аса жоғарғы жиілікті плазма (АЖЖ) плазма қуатының көміртегі материалдарының құрылымын және функционалдық сипаттамаларын басқарудағы шешуші рөлін көрсетеді, бұл оларды энергияның катализінде, сорбциясында және жинақталуында пайдалану перспективаларын ашады.

Түйін сөздер: метан пиролизі, микротолқынды плазма, көміртекті материалдар, құрылымдық қасиеттері, BET, XRD, SEM.

КІРІСПЕ

Бүгінгі таңда сутегі көміртекті-бейтарап энергетикаға көшудің негізгі элементтердің бірі ретінде қарастырылады. Сутегі энергетикасына қызығушылықтың өсуі көмірқышқыл газының шығарындыларын азайту және энергетикалық қауіпсіздікті арттыру жөніндегі мақсаттарға қол жеткізу қажеттілігіне негізделген [1]. Сутекті отын ретінде пайдаланудың басты қиындығы оның табиғатта таза түрінде аз кездесуі болып саналады. Бұл тұрғыда сутегі өндірісінің ауқымды және экологиялық қауіпсіз технологияларын дамыту ерекше маңызды.

Декарбонизациялау бойынша жаһандық күш-жігер шеңберінде Қазақстан да 2060 жылға қарай көміртегі бейтараптығына қол жеткізуге ұмтыла отырып, белсенді қадамдар жасауда. 2023 жылғы ақпанда экономиканың негізгі салаларын төмен көміртекті дамытуға және декарбонизациялауға көшуді көздейтін «Қазақстан Республикасының 2060 жылға дейінгі көміртегі бейтараптығына қол жеткізу стратегиясы» қабылданды [2].

СО₂ шығарындыларының төмен деңгейі бар әдістердің ішінде су электролизі мен метан пиролизі аса қызығушылық тудырады [3]. Дәстүрлі бу риформингінен айырмашылығы, метан пиролизі көмірқышқыл газының эмиссиясымен қатар жүрмейді, ал процестің қорытынды өнімдері «көгілдір» сутегі мен қатты көміртек болып табылады.

Метан пиролизін іске асырудың неғұрлым перспективалы тәсілдерінің бірі микротолқынды плазманы пайдалану болып табылады. Мұндай технология тиімділігі жоғары жергілікті қыздыруға, метанның едәуір дәрежеге айналуына және энергетикалық шығындарды оңтайландыруға қол жеткізуге мүмкіндік береді. Процесті микротолқынды разрядты пайдалана отырып атмосфералық қысым жағдайында жүргізу оның табиғи газдан сутегі және көміртекті наноматериалдар алу үшін қолданбалы қабілеттілігін растайды [4–7]. Пайда болатын көміртегінің соңғы сипаттамалары температура, плазма түзетін газдың түрі, газ шығыны, реактордың конструкциясы, қыздыру тәсілі, сондай-ақ әртүрлі катализаторларды қолдану сияқты реакция ағымының параметрлеріне байланысты [8].

Көміртек бірегей физикалық-химиялық қасиеттерге ие бола отырып, бірқатар технологиялық бағыттарда неғұрлым қажетті функционалдық материалдардың бірі болып табылады. Химия өнеркәсібінде ол катализаторлар құрылымының тасымалдаушысы ретінде кеңінен қолданылады [9], атап айтқанда, аммиак өндірісінде. Мұнай-химияда көміртек көмірсутектерді өндеудің тиімділігін арттыра отырып, каталитикалық крекинг және риформинг реакцияларында белсенді қолданылады [10]. Энергетикада ол синтез-газдармен жұмыс істегенде катализатор және сорбент ретінде пайдаланылады [11]. Тиімді катализаторлық тасымалдағыштың негізгі қасиеттері реагент-

термен қарқынды өзара әрекеттесуді қамтамасыз ететін үлкен меншікті бет пен дамыған кеуектілік болып табылады. Сонымен қатар, көміртекті материалдар фармацевтикалық субстанциялар өндірісінде, химиялық заттарды тазарту жүйелерінде, металлургиялық қалпына келтіру және цементтеу процестерінде қолданылады [12].

Осылайша, бұл жұмыс магнетронның қуаты мен температуралық режимнің өзгеруі кезінде микротолқынды разряд жағдайында метанның пиролизі нәтижесінде алынатын көміртегінің қасиеттерін зерттеуге бағытталған. Бетінің ауданын анықтауға және синтезделген үлгілердің микроқұрылымдық сипаттамаларын талдауға ерекше көңіл бөлінеді. Алынған нәтижелер процесс параметрлерін оңтайландыруға және метанның микротолқынды пиролизі кезінде қалыптасатын көміртекті материалдарды қолдану салаларын кеңейтуді негіздеуге мүмкіндік береді.

1 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

1.1 Эксперименттік қондырғы

Эксперименттік база ретінде ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалының Сутегі энергетикасы жөніндегі технологиялық құзыреттер орталығында әзірленген микротолқынды разрядтағы метанды пиролиздеу әдісімен сутегі мен көміртекті алу тәсілін қолданбалы зерттеулер мен пысықтауға арналған ПМ-6 қондырғысы пайдаланылды [13, 14]. Қондырғы құрамына қуаты 6 кВт-қа дейін жететін, 2,45 ГГц жиілікте жұмыс істейтін микротолқынды генератор, WR340 толқынжүргіш, диаметрі 30 мм кварц түтігінен жасалған реакциялық камера, пайдаланылған газдарды жою және көміртекті ұстау жүйесі кіреді. Қондырғының жалпы көрінісі мен сұлбасы 1-суретте көрсетілген.

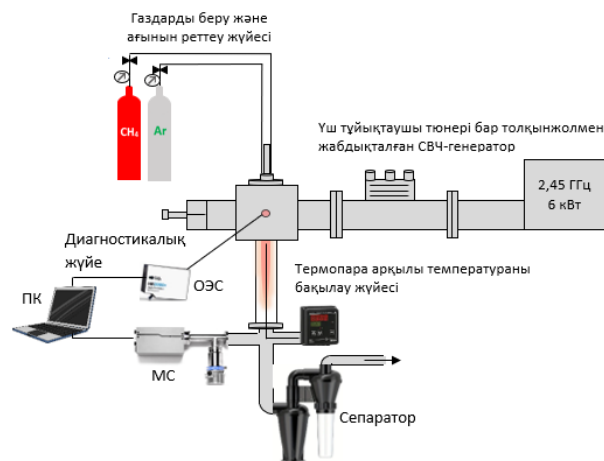
Реакциялық камера ретінде жоғары температураға төзімді, химиялық инертті және күрт температуралық градиенттерге төзе алатын кварц түтігі пайдаланылды. Камера қабырғаларының қызып кетуін болдырмау және оның орталық бөлігінде плазмалық разрядты тұрақтандыру үшін газ қоспасын беру құйын ағыны түрінде жүзеге асырылды. Метанның плазмохимиялық ыдырауы жүретін аймақ кварцты түтіктің толқын өткізгішпен қиылысу аймағында қалыптасты.

Жұмыс ортасы метан мен аргонның қоспасы болды, онда аргон разрядты іске қосу мен ұстап тұруды қамтамасыз ете отырып, иондаушы газ функциясын орындады. Өзінің химиялық инерттілігінің арқасында аргон ыдырау реакцияларын бастамалауға ықпал ете отырып, энергетикалық процестерге қатысуға қабілетті. Жоғары энергиялы аргонның қозғалған атомдары органикалық қосылыстар молекулаларының ыдырауын жандандырады. Газ қоспасы реакциялық аймаққа газ шығынын өлшегішті пайдалана отырып берілді: метанның шығыны 9 ± 1 л/сағ, ал аргон 1182 ± 10 л/сағ. Бұл параметрлер плазмалық жүйенің тұрақты жұмыс істеуін қамтамасыз етті.

Реактордағы температуралық режимді бақылау ақпараттық-өлшеу кешеніне қосылған К типті ХА (хромель-алюмель) термопараны пайдалана отырып жүзеге асырылды. К типті термопараның өлшеу диапазоны шамамен -200 °C-тен $+1300$ °C-қа дейін. Бұл термопаралар кең температуралық ауқымды сенімді бақылауға мүмкіндік береді.



а)



ә)

1-сурет – ПМ-6 қолданбалы зерттеулерге арналған қондырғының а) сыртқы көрінісі мен ә) сұлбасы

Эксперименттер магнетрон қуаты 0,6 кВт, 1,0 кВт және 1,4 кВт болатын аргон және метан газдарының қоспасының атмосфералық қысымы кезінде жүргізілді, бұл әртүрлі температуралық режимдерге 395 ± 10 °C, 545 ± 10 °C, 705 ± 12 °C сәйкес келді. Көміртегі материалының үлгілері қуат деңгейіне байланысты С-1 (0,6 кВт), С-2 (1,0 кВт) және С-3 (1,4 кВт) ретінде белгіленген. Әрбір эксперименттің ұзақтығы шамамен 20 минутты құрады.

1.2 Көміртекті талдау әдістері

Көміртегі үлгілерінің микроқұрылымы сканерлейтін электрондық микроскопияны (SEM) қолдану арқылы зерттелді. Электр өткізгіштігін қамтамасыз ету үшін сынамалар мыс жабысқақ таспаға бекітілді.

Түсірілім қайталама электрондар детекторын (SE) пайдалана отырып, жоғары вакуум жағдайында 15 кВ үдеткіш кернеуінде жүргізілді. Морфологияны және бөлшектердің өлшемдері бойынша таралуын сандық бағалау микроскопиялық бейнелерді автоматтандырылған талдауды қамтамасыз ететін TM4000 бағдарламалық жасақтама көмегімен орындалды.

Зерттелетін материалдардың фазалық құрамы D6 PHASER дифрактометрін пайдалану арқылы рентгендік дифрактометрия (XRD) әдісімен айқындалды. Өлшеулер құрамында көміртегі бар заттарды талдау үшін стандартты Cu K α ($\lambda = 0,15418$ нм) монохроматикалық сәулеленуде орындалды. Деректер 0,013° қадаммен және нүктеге 0,3 с жинақтау уақытымен 15°-тен 100°-ке дейін 2 θ бұрыш диапазонында жиналды. Нәтижелердің сенімділігін арттыру үшін үлгінің 5 айн/мин жылдамдықпен айналуы пайдаланылды. Сканерлеу 40 кВ және 30 мА жұмыс параметрлері кезінде θ –2 θ режимінде жүргізілді. Дифрактограммаларды талдау DIFFRAC.EVA бағдарламалық кешенінің көмегімен PDF-4/Axiom 2025 деректер базасын қолдана отырып орындалды, ал фазаларды сәйкестендіру C эталондық карточкасы (PDF 04-020-43-54) бойынша жүргізілді.

Көміртегінің меншікті бетін және кеуекті құрылымын талдау V-sorb 2800 P қондырғысын пайдалана отырып, азотты төмен температуралық адсорбциялау әдісімен жүргізілді [15] стандартқа сәйкес бетінің меншікті ауданын ($S_{\text{бет}}$) бағалау P/P_0 салыстырмалы қысым диапазонында 0,05-тен 0,35-ке дейін жүргізілді, адсорбциялық газ ретінде азот қолданылды, талдау сұйық азоттың қайнау температурасында жүргізілді (–195,8 °C). Кеуек көлемін ($V_{\text{ВЛН}}$) және олардың өлшемі бойынша таралуын ($D_{\text{ВЛН}}$) талдау [16] әдістемесіне сәйкес орындалды.

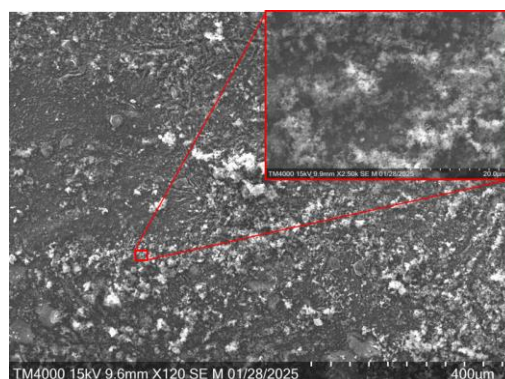
2 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

2.1 SEM талдау

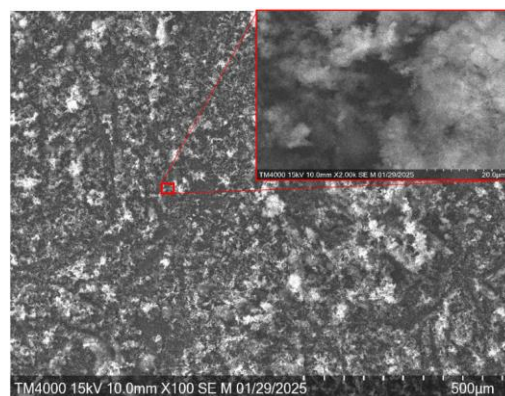
Көміртекті бөлшектердің микроқұрылымдық талдауы сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен алынған суреттер негізінде жүргізілді. Түсіру $\times 100$ және $\times 2,5k$ үлкейту кезінде жүргізілді. 2-суреттегі $\times 100$ үлкейту кезінде алынған аморфты көміртекті материалдарға тән талшықты-кеуекті құрылым анықталған. Бөлшектер кездейсоқ тоқылған элементтерден тұратын борпылдақ, губка тәрізді матрицаны құрайды, бұл айқын кеуектілікті көрсетеді. Сонымен қатар, кейбір жерлерде бөлшектердің жергілікті агрегациясы байқалды. Әр үлгінің үстіңгі оң бұрышында 2,5k үлкейту кезіндегі мамық тәрізді морфологиясы көрсетілген.

Микротолқынды разряд қуатының өзгеруі көміртегі бөлшектерінің морфологиялық сипаттамаларына және мөлшерлік таралуына айқын әсер етеді. Салыстырмалы түрде төмен қуатта (0,6 кВт), C-1 үлгісінде өлшемі бірнеше микрометрден ондаған микрометрге дейінгі бөлшектерді қамтитын ірі агрегаттар

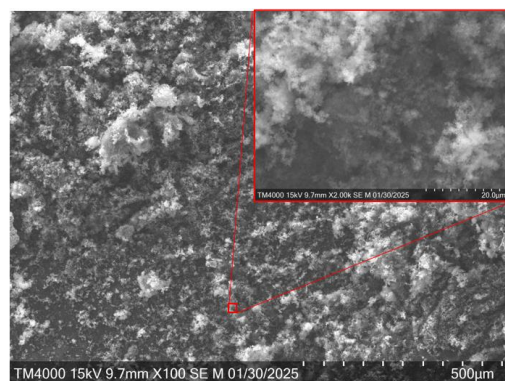
қалыптасады, бұл реакция өтуінің төмен температурасына байланысты болуы мүмкін. Бұл жағдайда бөлшектердің орташа диаметрі $\sim 20,2$ мкм құрады.



а) C-1 үлгісі



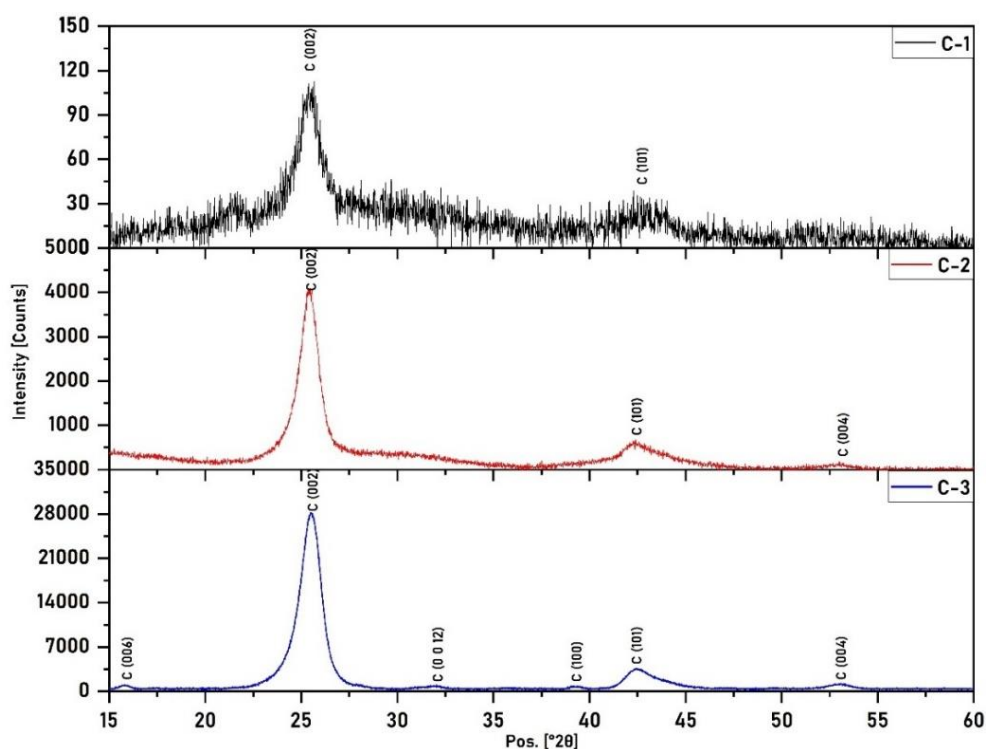
ә) C-2 үлгісі



в) C-3 үлгісі

2-сурет – ПМ-6 қондырғысында алынған көміртегі үлгілерінің SEM бейнелері

Қуаттың 1,0 кВт-қа дейін көтерілуі (C-2 үлгісі) бөлшектердің біркелкі таралуына және агрегация дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. Бөлшектердің орташа мөлшері $\sim 14,9$ мкм дейін кішірейеді. Қуаттың 1,4 кВт-қа дейін одан әрі ұлғаюы кезінде (C-3 үлгісі) дисперсті құрылымның едәуір дамуы байқалады, бұл метан пиролизі процестерінің күшеюін және орташа мөлшері шамамен 10,4 мкм болатын ұсақ көміртегі бөлшектерінің пайда болуын көрсетеді.



3-сурет – C-1, C-2, C-3 үлгілерінің 15–60° 2 θ бұрыштық диапазонында алынған дифрактограммаларының қабаттаса салынған көрінісі

Жалпы, морфологиядағы айырмашылықтар бөлшектердің нысаны мен мөлшерінде неғұрлым айқын көрінеді. Мысалы, қуаттылығы төмен болған кезде ірі агрегаттар басым, ал қуаттылықтың артуы неғұрлым дисперсті жүйенің қалыптасуына және наномөлшемді құрылымдар үлесінің ұлғаюына ықпал етеді, бұл синтез процесін бақылаудың жоғары дәрежесін көрсетеді.

2.2 XRD талдау

3-суретте көрсетілген дифракциялық суреттерді қабаттастыру арқылы үш үлгінің дифрактограммалары алынды және талданды.

Көміртегінің үлгілері үшін графитке (C-2H) сәйкес келетін бұрыштары 15,8°, 25,5°, 31,8°, 39,3°, 42,5° және 52,9° 2 θ кезінде максимумдары бар рефлекстер тіркелген. C фазасы (Graphite-2H) $a=b=2,5714$ Å, $c=6,8382$ Å (PDF 04-020-43-54) параметрлері бар гексагоналды торлармен (кеңістіктік топ P6₃/mmc) сипатталады. Графиттің гексагоналды торының кристаллографиялық жазықтықтарына сәйкес келетін эксперименттік анықталған жазықтықаралық қашықтық: $d_{006}=5,58$ Å, $d_{002}=3,48$ Å, $d_{0012}=2,81$ Å, $d_{100}=2,28$ Å, $d_{101}=2,12$ Å, $d_{004}=1,72$ Å.

C-1 үлгісі мөлдір текстураға ие және ұшпа компоненттердің жоғары болуымен сипатталады, бұл өз кезегінде дифрактограммадағы доға тәрізді сызыққа негізделген. C-1 үлгісінің дифракциялық кескіні турбостатты қаттылығы айқын аморфты көміртекке сәйкес келеді [17]. Қысықтың мұндай пішіні бір-біріне қатысты ретсіз орналасқан графен тәрізді

қабаттардан тұратын турбостатты құрылымы бар көміртектер үшін типтік болып табылады. Турбостатты материалдарда қабаттар арасында алыс тәртіп болмайды, бұл шыңның кеңеюіне және жылжуына әкеледі. Бұл сондай-ақ айқын қосымша дифракциялық рефлекстердің жоқтығын түсіндіреді. [18–20].

Көміртегі C-2 үлгісінің дифракциялық кескіні 26° $\approx$ 2 θ аумағындағы тар, неғұрлым айқын шыңын және 44° $\approx$ 2 θ шамасындағы шыңын көрсетеді, қарқындылығы едәуір жоғары (4000 есептеу), бұл кристалдылықтың орташа дәрежесін көрсетеді. Турбостаттық бар, бірақ аз дәрежеде. 40–50° $\approx$ 2 θ диапазонында әлсіз қосымша шыңдар байқалады, бұл ішінара кристалдануды көрсетеді. Қарқындылық C-1 үлгісімен салыстырғанда ұлғайды. C-2 үлгісінің құрылымы ішінара кристалданған көміртек ретінде сипатталады [1–3].

C-3 дифракциялық суретте материалдың жоғары кристалдылығы көрінеді. 2 θ $\approx$ 26° (002) позициясындағы шыңы тар және қарқынды, бұл реттіліктің жоғары деңгейін көрсетеді. Қосымша көміртегінің шыңдары және әлсіз цементит шыңы 2 θ $\approx$ 43–45° (100) жақсы көрінеді. Бұл құрамында темір көміртегі фазасы аз жақсы кристалданған графиттің қалыптасқанын көрсетеді.

1-кестеде C-2 және C-3 үлгілері үшін Уильямсон-Холл әдісімен тордың параметрлері мен микроқұрылымдық сипаттамаларының есептері берілген. Графиттің гексагоналды тордың эталондық параметрлері: $a=b=2,46$ Å, $c=6,7$ Å.

С-1 үлгісі аморфты құрылымға ие болғандықтан, ол туралы кестеде ақпарат жоқ.

С-2 үлгісінде тор параметрлерінің $a \approx 2,64 \text{ \AA}$ және $c \approx 6,95 \text{ \AA}$ дейін кеңеюі байқалады. Мұндай кеңею турбостратты көміртекке тән болып саналады, өйткені с осі бойында қабатаралық реттіліктің бұзылуы және қабаттар арасындағы бағдарсыздықтың жоғары деңгейі орын алады. Сондай-ақ, бұл орташа кристаллит өлшемінің салыстырмалы түрде аз мәнімен расталады (63,28 нм).

1-кесте – Көміртек үлгілерінің тор параметрлері мен микроқұрылымдық сипаттамалары

Үлгі	Фаза	Тор параметрі (a, Å)	Тор параметрі (c, Å)	Микродеформация ϵ	Кристаллиттердің орташа мөлшері D, нм
С-2	С (графит)	2,64	6,95	0,0027	63,28
С-3	С (графит)	2,45	6,62	0,0016	85,17

С-3 үлгісінде $a \approx 2,45 \text{ \AA}$ және $c \approx 6,62 \text{ \AA}$ параметрлері бар жақсы қалыптасқан гексагоналдық тордың белгілері байқалады, бұл тамаша графиттің мәндеріне жақын. Бұл үлгі дифракциялық шындықтың жоғары қарқындылығы мен симметриясын, сондай-ақ кристаллдардың едәуір орташа мөлшерін (шамамен 85 нм) көрсетеді, бұл дамыған кристалды аудандардың бар екенін көрсетеді.

Микродеформацияның мәні техникалық көміртегінің кристалды торының ақаулық дәрежесі мен кернеулі жағдайындағы айырмашылықтарды көрсетеді. С-3 үлгісі үшін микродеформация 0,0016 құрайды, бұл ақаулардың орташа санын және графен қабаттарының салыстырмалы тұрақты орналасуын көрсетеді. Мұндай мәндер қабатты құрылым қабатаралық қашықтықта да, бағдарда да тұрақтылықты сақтайтын жартылай кристалданған техникалық көміртекке тән.

Керісінше, С-2 үлгісі микродеформацияның айтарлықтай жоғары мәнін көрсетеді – 0,0027. Бұл серпінді кернеулер, ақаулардың жоғары тығыздығы, сондай-ақ графен қабаттарының күшті дезориентациясы мен бұрмалануы туралы куәландырады. Жоғары микродеформация үш өлшемді қалауы бұзылған көміртегі материалдарының сипатты белгісі болып табылады және құрылымда алыс тәртіптің жоқтығын көрсетеді. Осылайша, С-2 үлгісіндегі микродеформацияның өсуі С-3 үлгісімен салыстырғанда олардың неғұрлым аморфты сипатын растайды.

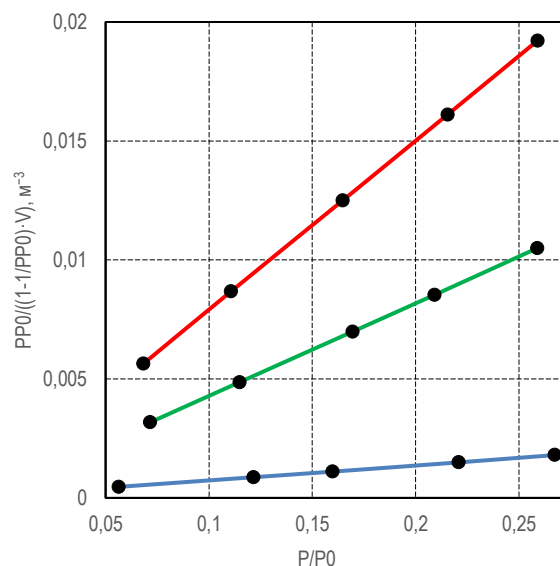
Жүргізілген талдау нәтижелері бойынша реакция температурасына байланысты көміртегі әртүрлі құрылымдық формаларды қалыптастыратыны анықталды. Бұл үлгілерде кристалдық құрылымнан басқа көміртегінің өтпелі формалары тіркелген.

Осылайша, температураның жоғарылауымен алынған материалдағы көміртегі қабаттары үш өлшемді ретпен тұрақты құрылымды құрайтыны анықталды, бұл кристалдық тордың пайда болуына әкеледі.

2.3 ВЕТ және ВЈН талдау

ВЕТ және ВЈН төмен температуралы азотты адсорбциялау әдістерін қолдана отырып, көміртек-материалдардың негізгі текстуралық сипаттамалары, соның ішінде меншікті беткі аудан, кеуек көлемі және олардың мөлшері бойынша таралуы анықталды. Талдау жүргізер алдында үлгілер $120 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада 2 сағат бойы вакуумда өңделіп, дегазация кезеңінен өтті. Бұл беткі ластанулар мен қалған адсорбцияланған газдарды жою мақсатында жүргізілді.

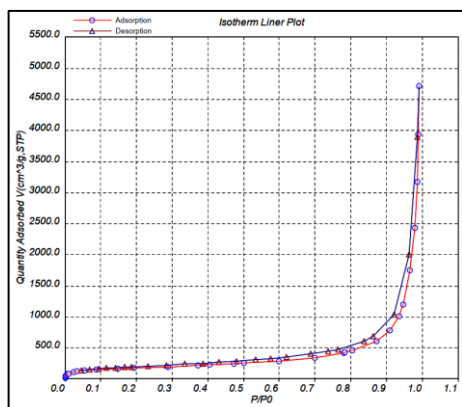
Зерттелетін үлгілердің әрқайсысы үшін ВЕТ әдісі бойынша төрт өлшем және ВЈН әдісі бойынша үш өлшем жасалды, бұл қайталанатын және статистикалық сенімді деректерді алуға мүмкіндік берді. Алынған адсорбция изотермалары бетінің ауданын есептейтін ВЕТ әдісі бойынша графиктер салу үшін пайдаланылды. Нәтижелер 4-суретте көрсетілген.



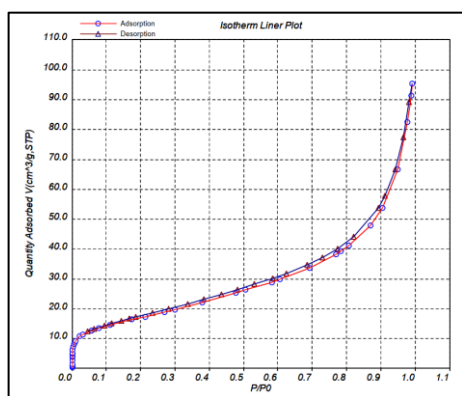
4-сурет – Үлгілердің ВЕТ талдау графиктері

Келтірілген график адсорбцияланған газ көлемінің оның салыстырмалы қысымына тәуелділігі берілген. Алынған деректерге сәйкес, қысымның өсуімен үлгілердің бетінде сорбцияланатын азот көлемінің ұлғаюы байқалады, бұл $S_{\text{ВЕТ}}$ әдісімен меншікті бетті есептеу үшін негізі болып табылады. График барлық кезеңдерде адсорбцияның тұрақты сипатын көрсетеді.

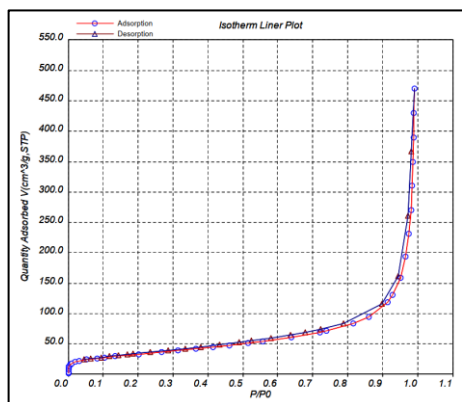
Материалдардың кеуекті құрылымын талдау үшін ВЈН әдісімен түсіндірілетін адсорбция және десорбция изотермалары құрылды. Кеуектердің көлемі және олардың өлшемдері белгіленген температура және салыстырмалы қысымның әртүрлі мәндері кезінде адсорбцияланған газ көлемінің негізінде айқындалған. Барлық алынған графиктер өзара және әртүрлі үлгілер бөлінісінде ұқсас сипаттамаларды көрсетеді. С-1, С-2 және С-3 үлгілері үшін азот адсорбциясының изотермалары 5-суретте келтірілген.



а) C-1 үлгісі



ә) C-2 үлгісі



в) C-3 үлгісі

5-сурет – Адсорбция және десорбция изотермаларының графиктері

5-суретте үш үлгідегі адсорбциялық және десорбциялық гистерезис ілмектері берілген. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [21] классификациясына сәйкес үш график IV типті изотерма үшін гистерезис ілмегінің типтік сипаттамаларын көрсетеді. Бұл бір уақытта мезокеуектер мен үлкен кеуектер болатын кеуекті материалдарға тән. Бұл құрылым жоғары қысымда газдың үлкен көлемін тиімді адсорбциялауға, сондай-ақ қысым төмендеген кезде оны оңай десорбциялауға мүмкіндік береді.

Алынған үлгілердің изотермалық графиктері бойынша (5-сурет) гистерезистерде адсорбция мен десорбция қисықтарының қашықтығы аз және сәйкес келмейтіні байқалады. Бұл құбылыс үлгінің кеуектерінде адсорбцияланған газдың ұсталған молекулаларынан туындайды. Сондай-ақ бұл үлгілердің біртекті кеуекті құрылымын куәландырады.

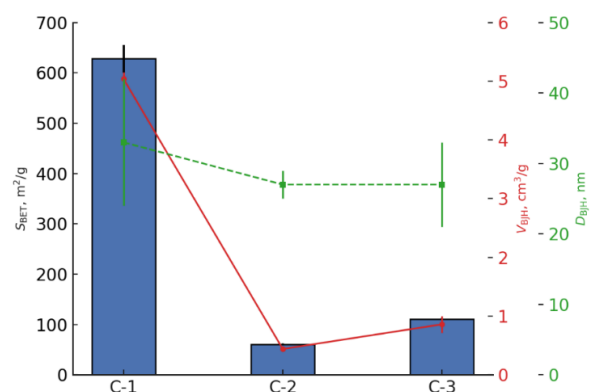
2-кестеде орташа сенімділік интервалымен ВЕТ және ВЛН талдауларын есептеудің орташаланған нәтижелері келтірілген.

2-кесте – Кеуектердің меншікті аудан мен параметрлерін анықтаудың эксперименттік деректері

№	Үлгі	АЖЖ қуаты, кВт	Меншікті беткі аудан $S_{ВЕТ}$, м²/г	Кеуек көлемі $V_{ВЛН}$, см³/г	Кеуектерінің өлшемі (ені) $D_{ВЛН}$, нм
1	C-1	0,6	628±28	5,04±0,11	33±9
2	C-2	1,0	60±2	0,44±0,03	27±2
3	C-3	1,4	111±2	0,86±0,14	27±6

Есептеулер нәтижелері бойынша үлгілерде мезокеуектер басым (кеуектердің өлшемі 2 нм-ден 50 нм дейін). Эксперименттік мәндер диапазоны сенімділік интервалында орналасқан.

6-суретте $S_{ВЕТ}$, $V_{ВЛН}$, $D_{ВЛН}$ АЖЖ разряд магнетронының қуатына тәуелділіктерінің жиынтық диаграммасы көрсетілген.



6-сурет – $S_{ВЕТ}$, $V_{ВЛН}$, $D_{ВЛН}$ АЖЖ разряд қуатқа тәуелділік диаграммасы

Көміртек үлгілерін талдау олардың кеуекті құрылымының параметрлері АЖЖ разрядтың қуатына байланысты екенін көрсетті. C-1 (0,6 кВт) үлгісі меншікті беттің максималды мәндерін (628±28 м²/г), кеуек көлемін (5,04±0,11 см³/г) және орташа кеуек өлшемін (33±9 нм) көрсетті, бұл жоғары дисперсия мен дамыған кеуек жүйесін көрсетеді. Қуаттың 1,0 кВт-қа дейін жоғарылауымен (C-2 үлгісі) меншікті беттің 60±2 м²/г дейін күрт төмендеуі және кеуек көлемінің төмендеуі байқалды, бұл бөлшектердің үлкеюіне және құрылымның тығыздалуына байланысты болуы мүмкін. Шағылысқан қуаты 0,6 кВт (нақты қуаты 0,8 кВт) болатын 1,4 кВт қуатта алынған C-3 үлгісі C-1 мен C-2 арасындағы меншікті бет (111±2 м²/г) және кеуек көлемі (0,86±0,14 см³/г) арасындағы аралық жағдайға ие болады, бұл көміртек морфология-

сының АЖЖ разрядының қуатынан тәуелділігін растайды. Аталған нәтижелер қуаттың жоғарылауы меншікті беттің төмендеуіне және кеуекті құрылымның өзгеруіне әкелетінін көрсетеді, бұл берілген сипаттамалары бар материалдарды алу үшін шың параметрлерінің тәуелділігін растайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Осы зерттеуде атмосфералық қысым және газ қоспасының белгіленген шығысы кезінде микротолқынды разрядтағы метан пиролизі жағдайында алынған көміртекті материалдарды қалыптастыру ерекшеліктері талданды. АЖЖ-плазма қуатының үлгілердің морфологиялық және текстуралық сипаттамаларына әсеріне ерекше көңіл бөлінеді.

Магнетрон қуатының артуы алынған көміртектің физикалық-химиялық қасиеттеріне кешенді әсер ететіні анықталды. Қуаты 0,6 кВт төмен температуралық пиролиз нәтижесінде кеуекті құрылымы дамыған ірі агломераттар қалыптасады. Қуатты 1,0 кВт дейін арттыру неғұрлым ұсақ, біркелкі бөлінген бөлшектердің пайда болуына әкеледі. Алайда, қуаттың 1,4 кВт-қа дейін одан әрі ұлғаюы кезінде көрсетілген қуаттың есебінен энергияның елеулі ысырабы байқалады, бұл текстуралық сипаттамалардың нашарлауымен, меншікті беттің төмендеуімен және кеуек құрылымының өзгеруімен қатар жүреді.

XRD-талдау деректері зерттелетін көміртекті материалдардың кристалдылығы төмен турбостраттық құрылымнан жоғары реттелген графитке ауысуын көрсетеді. Осылайша, температураның көтерілуі көміртектің ішінара графиттелуіне, кристалдылық дәрежесінің ұлғаюына және графен тәрізді құрылымдардың қалыптасуына ықпал етеді.

ВЕТ және ВЖН талдауларының нәтижелері барлық үлгілердің мезокеуекті құрылымға ие екенін растайды. Алайда, меншікті беткі ауданы мен кеуек көлемі процесс қуатына тәуелді екені анықталды. Кеуектердің меншікті беті мен көлемінің ең жоғары мәндері 0,6 кВт синтезделген үлгі үшін тіркелді. Қуаттың 1,0 және 1,4 кВт-қа дейін ұлғаюымен бұл параметрлердің жүйелі төмендеуі байқалады, бұл көміртекті наноқұрылымдардың қалыптасуы механизмдерінің өзгеруіне және бөлшектердің іріленуімен түсіндіріледі.

Осылайша, микротолқынды разрядтың қуаты көміртекті материалдардың морфологиясын, кристалдылық дәрежесін және кеуектілігін бақылайтын анықтаушы технологиялық параметр болып табылады. Зерттеу барысында аса жоғарғы жиілікті плазма қуаты көміртегі материалдарының құрылымдық және функционалдық параметрлерін мақсатты түрде реттеуге қабілеттілігі дәлелденді. Плазмалық синтез шарттарын оңтайландыру катализде, адсорбцияда, энергия жинақтауыштарда және басқа да жоғары технологиялық салаларда қолдану үшін берілген қасиеттері бар көміртекті мақсатты алу перспективаларын ашады.

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің бағдарламалық-нұсханалы қаржыландыруы шеңберінде орындалды (№ BR21882200 «Сутегін алу, сақтау және электр энергиясын генерациялауға арналған инновациялық технологияларды, материалдар мен құрылғыларды әзірлеу және зерттеу»).

ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

1. IEA. Global Hydrogen Review 2024 / IEA. – Paris: IEA, 2024. – Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>. – Загл. с экрана. – Licence: CC BY 4.0.
2. Стратегия достижения углеродной нейтральности Республики Казахстан до 2060 года. – Режим доступа: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/U2300000121>. – Загл. с экрана.
3. IEA. Hydrogen / IEA. – Paris: IEA, 2023. – Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/hydrogen-2156>. – Загл. с экрана. – Licence: CC BY 4.0.
4. Fincke, J. R., Anderson, R. P., Hyde, T. et al. Plasma thermal conversion of methane to acetylene // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2002. – Vol. 22, No. 1. – P. 107–138. <https://doi.org/10.1023/A:1012944615974>
5. Sánchez-Bastardo, N., Schlögl, R., Ruland, H. Methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: a potential bridge // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – Vol. 60, No. 32. – P. 11855–11881. – <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679>
6. Technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – Vol. 60, No. 48. – P. 17795–17796. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04435>
7. Cheon, S., Byun, M., Lim, D., Lee, H., Lim, H. Parametric study for thermal and catalytic methane pyrolysis for hydrogen production: techno-economic and scenario analysis // Energies. – 2021. – Vol. 14, No. 19. – Article 6102. <https://doi.org/10.3390/en14196102>
8. Dagle, R., Dagle, V., Bearden, M., Holladay, J., Krause, T., Ahmed, S. R&D opportunities for development of natural gas conversion technologies for co-production of hydrogen and value-added solid carbon products: technical report PNNL-26726 / Pacific Northwest National Laboratory. – Richland, WA, 2017. – Режим доступа: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/pnnl-26726.pdf. – Загл. с экрана.
9. Kim, M. H., Lee, E. K., Jun, J. H., Kong, S. J., Han, G. Y., Lee, B. K., Lee, T., Yoon, K. J. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study // International Journal of Hydrogen Energy. – 2004. – Vol. 29, No. 2. – P. 187–193. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00111-3)
10. Muradov, N. Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels // International Journal of Hydrogen Energy. – 2001. – Vol. 26, No. 11. – P. 1165–1175. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00073-8)
11. Lee, E. K., Lee, S. Y., Han, G. Y., Lee, B. K., Lee, T., Jun, J. H., Yoon, K. J. Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production // Carbon. – 2004. – Vol. 42, No. 13. – P. 2641–2648. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.003>

12. Prabowo, J., Lai, L., Chivers, B., Burke, D., Dinh, A. H., Ye, L., Wang, Y., Wei, L., Chen, Y. Solid carbon co-products from hydrogen production by methane pyrolysis: current understandings and recent progress // Carbon. – 2024. – Vol. 216. – Article 118507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118507>
13. Skakov, M., Miniyafov, A., Tulenbergenov, T., Sokolov, I., Zhanbolatova, G., Kaiyrbekova, A., Agatanova, A. Hydrogen production by methane pyrolysis in the microwave discharge plasma // AIMS Energy. – 2024. – Vol. 12, No. 3. – P. 548–560. <https://doi.org/10.3934/energy.2024026>
14. Skakov, M. K., Tulenbergenov, T. R., Sokolov, I. A., Miniyafov, A. Zh., Agatanova, A. A. Experimental study of methane conversion in a microwave discharge // NNC RK Bulletin. – 2024. – No. 3. – P. 123–128. – (In Russ.). <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-123-128>
15. International Organization for Standardization. ISO 9277:2022. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method: 3rd ed. – Geneva : ISO, 2022.
16. International Organization for Standardization. ISO 15901-1:2016. Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 1: mercury porosimetry: 2nd ed. – Geneva : ISO, 2016.
17. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite // Advances in Physics. – 2002. – Vol. 51, No. 1. – P. 1–186. <https://doi.org/10.1080/00018730110113644>
18. Dahn, J. R. Structure and electrochemistry of carbon electrodes for rechargeable lithium batteries // Science. – 1995. – Vol. 270, No. 5236. – P. 590–593.
19. Ferrari, A. C., Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61, No. 20. – P. 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
20. Franklin, R. E. The structure of graphitic carbon // Acta Crystallographica. – 1951. – Vol. 4, No. 3. – P. 253–261. <https://doi.org/10.1107/S0365110X51000842>
21. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87, No. 9–10. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА В МИКРОВОЛНОВОМ РАЗРЯДЕ

**М. К. Скаков¹, А. Ж. Миниязов², И. А. Соколов², Т. Р. Туленберген¹,
А. А. Агатамова^{2,3*}, А. А. Сабыртаева², Б. Е. Бекмагамбетова²**

¹ РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

² Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

³ НАО «Университет Шакарима», Семей, Казахстан

* E-mail для контактов: agatanova@nnc.kz

В данной работе представлены результаты комплексного исследования углеродных материалов, синтезированных методом пиролиза метана в микроволновом разряде при атмосферном давлении. Основное внимание уделено влиянию мощности СВЧ-разряда на морфологические, фазовые и текстурные характеристики получаемого углерода. С помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) установлено, что увеличение мощности от 0,6 до 1,4 кВт приводит к уменьшению среднего размера частиц с ~20,2 до ~10,4 мкм и к формированию более дисперсной структуры. Рентгеноструктурный анализ (XRD) продемонстрировал переход углерода от аморфной турбостратной структуры к более упорядоченной графитоподобной фазе с увеличением температуры процесса. Методами низкотемпературной адсорбции азота (БЕТ и ВДН) показано, что углеродные материалы характеризуются мезопористой структурой, а максимальные значения удельной поверхности и объема пор (628 м²/г и 5,04 см³/г, соответственно) наблюдаются при минимальной мощности магнетрона. Полученные результаты указывают на ключевую роль мощности СВЧ-плазмы в управлении структурой и функциональными характеристиками углеродных материалов, что открывает перспективы их использования в катализе, сорбции и накоплении энергии.

Ключевые слова: пиролиз метана, микроволновая плазма, углеродные материалы, структурные свойства, БЭТ, ХРД, СЭМ.

PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF CARBON FROM METHANE
IN A MICROWAVE DISCHARGE

**M. K. Skakov¹, A. Zh. Miniyazov², I. A. Sokolov², T. R. Tulenbergenov¹,
A. A. Agatanova^{2,3*}, A. A. Sabyrtaeva², B. E. Bekmagambetova²**

¹ RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

² Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

³ Shakarim University, Semey, Kazakhstan

* E-mail for contacts: agatanova@nnc.kz

This study presents a comprehensive investigation of carbon materials synthesized via methane pyrolysis in a microwave plasma discharge under atmospheric pressure. Particular attention is paid to the influence of microwave power on the morphological, phase, and textural characteristics of the resulting carbon. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that increasing the discharge power from 0.6 to 1.4 kW leads to a reduction in average particle size (from ~20.2 to ~10.4 μm) and the formation of more dispersed structures. X-ray diffraction (XRD) analysis showed a transition from a turbostratic, amorphous phase to a more ordered, graphite-like structure with increasing process temperature. Nitrogen adsorption analysis using the BET and BJH methods confirmed the mesoporous nature of the materials, with the highest specific surface area and pore volume observed at the lowest plasma power (628 m^2/g and 5.04 cm^3/g , respectively). These findings demonstrate that microwave discharge power is a key parameter for tailoring the structure and functionality of carbon materials, making them promising candidates for applications in catalysis, adsorption, and energy storage.

Keywords: methane pyrolysis, microwave plasma, carbon materials, structural properties, BET, XRD, SEM.