

**Шавелкина Марина Борисовна**

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ  
ПЛАЗМОТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА**

1.3.9 – физика плазмы

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва - 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

Научный консультант: Зав. лабораторией Объединенного института высоких температур РАН  
д.ф.-м.н., ст.н.с. Амиров Равиль Хабибулович.

Официальные оппоненты: Г.н.с. Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва.  
д.ф.-м.н. Лебедев Юрий Анатольевич

Г.н.с. Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.  
д.ф.-м.н. Титов Валерий Александрович

Г.н.с. Ивановского Государственного Химико-Технологического Университета, г. Иваново.  
д.х.н., профессор Рыбкин Владимир Владимирович

Ведущая организация: Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный.


Защита состоится «    » \_\_\_\_\_ 20\_\_ года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета 24.1.193.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (125412 г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур: [jiht.ru/science/dissert-council/](http://jiht.ru/science/dissert-council/).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просьба направлять по адресу: 125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.193.01  
к. ф.-м. н.



А. В. Тимофеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Углеродные наноструктуры, образованные графеновой плоскостью, в которой узлами шестиугольников являются атомы углерода в состоянии  $sp^2$  гибридизации, обладают сочетанием свойств молекулы и твердого тела, имеют высокие значения тепло и электропроводности, эластичности, химической стабильности и механической прочности. Благодаря этим экстремальным свойствам углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен и онионы являются объектами фундаментальных исследований и технических процессов. Основными областями применения данных материалов являются: системы макрочастиц, композитов, биомаркеров, оптических красителей, солнечные батареи, суперконденсаторы, транзисторы, гибкие дисплеи, искусственные мускулы в медицине, химические сенсоры и т.п. Одновременно развиваются области, в которых используются структурные особенности новых материалов. Углеродная нанотрубка представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов для сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Онионы (луковичные структуры) обладают электромагнитными абсорбционными свойствами, что снижает вес и повышает химическую инертность электромагнитных материалов. Содержащие атомы водорода углеродные нанотрубки, онионы и графен - перспективное решение для развития водородной энергетики. Графен с внедренными атомами меди применяется для отвода тепла в микросхемах и кабелях.

Возможность реализации потенциала углеродных наноструктур стимулировала развитие методов их синтеза. Наибольшее распространение получил метод химического осаждения из паровой фазы (CVD-метод) и газофазный синтез. Несмотря на простой подход, эти методы обладают невысокой производительностью, что обусловлено снижением выхода готового продукта из-за необходимости очистки синтезированного материала. Поэтому получение чистых углеродных наноструктур в промышленных количествах является одним из актуальных направлений исследований. С этой целью развиваются и совершенствуются плазменные методы. Во-первых, с помощью плазмы можно проводить химические процессы без применения подложек, катализаторов, растворителей или кислот, что обеспечивает высокую чистоту продуктов синтеза; во-вторых, процесс является одностадийным, так как основан только на разложении прекурсора в экстремальных условиях. А это большие парциальные давления, высокие скорости гомогенных реакций, высокие значения температур и скорости охлаждения. Такие условия создаются ВЧ или СВЧ плазмотронами, реализующими безэлектродный разряд и различающиеся по частоте возбуждения газового разряда, а также электродуговыми плазмотронами, работающими на разрядах постоянного тока. Наиболее простым способом создания экстремальных условий

является применение плазмотрона постоянного тока. В работах на основе линейного плазмотрона с вихревой стабилизацией разряда и расширяющимся каналом анода показана возможность пространственной локализации плазменного потока в объеме, что позволяет получать более узкое распределение наночастиц по размеру. Другим преимуществом применения плазмотрона данного типа является возможность использования широкого спектра веществ в качестве плазмообразующих, что в итоге, упрощает технологию.

Таким образом, актуальной задачей исследований является поиск эффективных решений для управляемого синтеза углеродных наноструктур с использованием плазмотрона постоянного тока с вихревой стабилизацией разряда и расширяющимся каналом анода.

Известно, что синтез с применением плазмы часто дает побочные продукты в виде сажи, аморфного углерода и графитизированных частиц. Поэтому, с тем чтобы контролировать процесс синтеза конкретной углеродной структуры необходимо определить ключевые химические реакции, соответствующий им интервал температур, профиль температур в плазменном потоке. Остаются также нерешенными проблемы большого разброса по размерам, низкой воспроизводимости результатов, недостаточной изученности влияния различных реакционных сред, систематического исследования влияния параметров плазменного потока и геометрии реактора на свойства наноструктур.

#### Цель и задачи исследования.

Основная цель настоящей работы заключалась в изучении процессов синтеза углеродных наноструктур в плазменных струях, генерируемых плазмотроном постоянного тока с расширяющимся каналом анода, и определении закономерности влияния особенности синтеза в объеме на структурно-морфологические свойства полученных материалов.

При исследовании влияния состава плазмообразующей системы, типа прекурсора углерода и давления среды на формирование углеродных наноструктур ставилась задача эффективного получения широкого ряда кристаллических углеродных систем. Для установления взаимосвязи между параметрами процесса и свойствами синтезированных материалов необходимо было изучить их морфологию, структуру и тип химической связи. Исследовать влияние конкретной наноструктуры на свойства высокотемпературной керамики, газодиффузионного слоя топливного элемента, основные характеристики суперконденсатора и создание 2D печатью компонентов гибкой электроники.

В соответствии с этим в работе решались следующие задачи:

1. Создание экспериментальной установки для получения плазменных струй с помощью плазмотрона постоянного тока. Определение условий образования стабильных плазменных струй при использовании в качестве плазмообразующих газов гелия, аргона и азота в

комбинации с прекурсором углерода в различном агрегатном состоянии (сажа, углеводород, этанол) при варьировании давления в диапазоне от 100 до 710 Торр.

2. Исследование спектральных характеристик плазменных струй He, Ar и N<sub>2</sub> с добавками углеводородов и этанола для определения температуры и концентрации электронов. Определение состава отработанных плазмотроном газов на выходе из реактора. Создание модели реактора для определения профиля температур и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменного потока.
3. Создание модели химической кинетики процессов разложения углеводородов в плазме гелия и азота и моделирование на ее основе механизмов образования газовых предшественников. Исследование распределения температуры и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменной струи.
4. Исследование параметров одностадийного синтеза:
  - многостенных углеродных нанотрубок при конверсии углеводородов и пиролизе сажи с катализаторами. Определение влияния состава катализаторов на их морфологию и структуру;
  - многослойного графена, гидрированного графена, легированного графена атомами азота и графена, модифицированного кислородсодержащими функциональными группами. Исследование особенностей прямого синтеза нанокompозита медь/графен. Определение предельной степени насыщения гетероатомами. Определение предельной скорости выхода и содержания в твердом осадке;
  - углеродных нановолокон при пиролизе сажи в присутствии катализаторов. Определение влияния состава катализаторов на морфологию нановолокон. Исследование бескаталитического синтеза углеродных нановолокон;
  - онионов при конверсии углеводородов в плазменных струях.
5. Идентификация синтезированных углеродных наноструктур комплексом методов, включающего спектроскопию комбинационного и динамического рассеяния света, термический анализ, масс-спектрономию, рентгеноструктурный анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рентгеноспектральный микроанализ, экспресс-гравиметрию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, метод дифракции медленных электронов. Изучение фазового состава наноструктур и исследование влияния примесных атомов на термостабильность многослойных систем. Исследование структуры пор и сорбционной емкости.
6. Повышение механической прочности карбид-кремниевой керамики добавкой углеродных нановолокон и добавкой гидрированного графена керамики на основе кубического нитрида бора. Создание электродов с использованием синтезированных УНТ и многослойного графена для улучшения характеристик суперконденсатора. Получение газодиффузионного слоя

топливного элемента на основе N-графена. Применение графена, синтезированного в плазменных условиях, для резистивных элементов гибкой электроники.

Решение поставленных задач позволит существенно расширить фундаментальные знания о процессах в плазменных струях при синтезе кристаллических углеродных систем, содержащих гетероатомы, позволит создать научные основы для выбора направления дальнейшего их использования, даст конкретные параметры синтеза и области применения данных материалов для промышленного освоения.

#### Научная новизна исследования.

1. Впервые найдены условия для селективного синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов в объеме плазменных струях плазматрона постоянного тока с расширяющимся анодом. Установлено, что содержание конкретной формы структурного состояния твердого углерода в сажевом осадке зависит от рода и расхода плазмообразующего газа, типа и расхода прекурсоров углерода, его агрегатного состояния и давления в реакторе.
2. Впервые определен механизм образования газовых предшественников углеродных наноструктур при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия и метана в плазме азота. Показана важная роль реакций с участием  $C_2H$  в области температур 2500 - 3500 К, которые приводят к образованию перенасыщенного пара  $C_2$ .
3. Определен оптимальный состав катализатора на основе Ni и Co и соединения  $Y_2O_3$ , при котором достигается максимальное содержание многостенных углеродных нанотрубок в твердом осадке.
4. Установлено влияние рода плазмообразующего газа и типа прекурсора углерода на латеральный размер графеновых материалов. Показано, что при пиролизе этанола и углеводородов в плазменных струях гелия, аргона и азота латеральный размер изменяется от 20 до 2000 нм. Впервые продемонстрировано, что при 10 % конверсии углерода пропан-бутановой смеси в плазме гелия выход многослойного графена составляет 50 г/ч.
5. Обнаружены условия одностадийного синтеза многослойного графена, легированного атомами азота. Найдено, что при разложении ацетилена в плазменной струе азота максимальное содержание азота достигает 8 ат. % с преобладанием пиридиновой конфигурацией связей с углеродом.
6. Впервые определены условия синтеза в одну стадию гидрированного графена (графана). Обнаружено, что интеркаляция многослойного графена водородом достигается при его синтезе в процессе разложения пропан-бутановой смеси, метана или ацетилена в инертной

среде при непрерывном повышении давления. Обнаружено, что предельное соотношение  $C : H = 4:1$  достигается при применении пропан - бутановой смеси и гелия.

7. Найдены условия для модификации многослойного графена атомами кислорода при пиролизе этанола в плазменных струях аргона.
8. Обнаружены условия для получения нанокompозита медь/графен вследствие предельной эрозии медного анода. Установлено, что максимальная концентрация 0.4 ат. % (2 масс. %) меди в нанокompозите достигается при разложении ацетилена в плазме азота.
9. Впервые показано, что термостабильность легированного азотом, интеркалированного водородом или функционализированного кислородом мультиграфена выше термостабильности чистого многослойного графена близкой морфологии.
10. Впервые получены без использования катализаторов углеродные нановолокна при конверсии ацетилена и пропан-бутановой смеси в струях плазмы гелия, аргона и азота. Найдены условия, при которых варьирование давления изменяет морфологию нановолокон от цепочки из прямых цилиндров до сплошных спиралей.
11. Установлено, что термостабильность в воздушной среде, синтезированных при пиролизе сажи, углеродных нановолокон выше, чем термостабильность нановолокон, синтезированных при разложении углеводородов.

#### Достоверность результатов.

Все научные выводы и модельные представления в работе базируются на экспериментальной основе. Достоверность и обоснованность результатов исследований и научных выводов подтверждается комплексным подходом к анализу данных, применением современных точных приборов и инструментов для исследований, воспроизводимостью и согласованностью результатов, а также совпадением в пределах ошибки с результатами, известными из литературы.

#### Научная и практическая значимость работы.

##### Научная значимость работы:

Разработана новая экспериментальная методика селективного синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов, основанная на синтезе в объеме.

Определен состав, температура и концентрация электронов плазменных струй гелия, аргона и азота с добавками углеводородов, и этанола для синтеза углеродных наноструктур в объеме. Предложена модель реактора для определения профиля температур и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменного потока.

Установлен состав газов, обработанных плазмотроном в зависимости от типа прекурсора углерода. Показано, что при синтезе углеродных наноструктур в газовой фазе практически отсутствуют полициклические ароматические углеводороды, основные предшественники сажи.

Предложены модели химической кинетики процессов конверсии смесей пропан/ бутан/ гелий и метан/ азот. Показано, что при температурах 2500-3500К в реакциях с участием  $C_2H$  образуется дополнительная концентрация  $C_2$ , приводящая к образованию перенасыщенного пара, из которого выпадает твердый осадок.

Установлена зависимость структурно-морфологических свойств синтезированных материалов от агрегатного состояния прекурсора углерода.

Установлено, что в присутствии комбинированного катализатора при пиролизе сажи в плазменных струях гелия, генерируемых плазмотроном постоянного тока, формируются прямые углеродные нанотрубки с открытыми концами.

Установлено влияние отношения C:H в газообразном прекурсор углерода на условия для интеркаляции многослойного графена водородом.

Обнаружено, что при одностадийном синтезе легированного графена атомами азота (N – графена) преобладает пиридиновая конфигурация химической связи атомов азота с углеродом.

Показано, что атомы водорода, азота и кислорода в структуре синтезированных графеновых материалов и углеродных нанотрубок влияют на их термостабильность.

Показано, что при пиролизе углеводородов в плазме гелия и аргона характерно образование углеродных нановолокон в виде жгутов.

#### Практическая значимость работы:

Найденный диапазон осевых температур плазмы (12--17 кК), в котором концентрация электронов остается неизменной, является «экономным» режимом нагрева и может быть использован для оптимизации параметров плазмы за счет поддержания контролируемой интенсивности полосы  $C_2$  на максимальном уровне.

Показано, что при синтезе графена и углеродных нанотрубок в плазменных струях гелия, аргона и азота, генерируемых плазмотроном постоянного тока, при добавлении углеводородов удельная мощность дуги составляет  $10^4$  Вт/см, а концентрация электронов превышает  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

Определено давление, отношение расхода плазмообразующего газа и расхода прекурсора углерода для высокого выхода многостенных углеродных нанотрубок, мультиграфена, углеродных нановолокон и онионов в плазмохимическом реакторе. Определен профиль температур и скоростей, состав газовой фазы в реакторе в зависимости от геометрии области закалки паро-газового потока. Данные результаты могут использоваться для проектирования нового плазмохимического оборудования.



Найден оптимальный состав катализатора на основе Ni, Co и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при котором достигается максимальное содержание многостенных углеродных нанотрубок в депозите.

Найдены условия для предельной интеркаляции многослойного графена водородом, легирования азотом N-графена, функционализации многослойного графена кислородом и насыщения медью нанокompозита медь/графен в один этап.

Определена структура пор и удельная поверхность многослойного графена, углеродных нанотрубок и онионов демонстрирующие потенциал использования синтезированных материалов в области катализа, сорбции, для создания газовых и pH- сенсоров. Установлено, что при синтезе в плазменных струях гелия, аргона и азота углеродные наноструктуры имеют разную удельную поверхность от 131 до 710 м<sup>2</sup>/г с главным образом мезопористой структурой пор.

Определены условия стабильной работы плазмотрона при эрозии медных электродов для синтеза нанокompозита медь/графен, который может быть применим для отвода и рассеяния тепла в электронных приборах и кабелях.

Повышены прочностные характеристики реакционно-связанной карбид-кремниевой керамики добавкой углеродных нановолокон и керамики на основе кубического нитрида бора введением гидрированного графена. Установлено оптимальное количество добавки.

Показана перспективность использования синтезированных углеродных нанотрубок и графена в составе электродов для улучшения электрических характеристик суперконденсатора.

Легированный азотом графен позволяет улучшить газораспределение в газодиффузионном слое катода топливного элемента.

Впервые применены графеновые материалы, синтезированные в объеме плазмы, для 2D печати резисторов на гибких носителях.

#### Научные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние давления, рода и расхода плазмообразующего газа, типа и расхода прекурсора углерода, его агрегатного состояния и геометрии проточного канала в плазмохимическом реакторе на электрические характеристики плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом анода.
2. Значения концентрации и температуры электронов на длине 20 мм от края сопла анода в плазменных струях He, Ar и N<sub>2</sub> с добавкой C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Состав газов, отработанных плазмотроном, на выходе из реактора при конверсии углеводородов в плазме гелия и аргона.
3. Химический кинетический механизм образования газовых предшественников углеродных наноструктур в зависимости от начального состава и профиля температур в плазменных потоках, образующихся при конверсии смесей метан/азот и пропан-бутан /гелий.

4. Установленная взаимосвязь состава катализатора из Ni, Co и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с выходом многостенных углеродных нанотрубок при пиролизе сажи в плазменных струях гелия и аргона. Синтез мезопористых многостенных углеродных нанотрубок при разложении углеводородов без ввода катализаторов.
5. Влияние давления и состава плазмообразующей системы на морфологию и латеральный размер мультиграфена и его удельную поверхность. Достижение максимального выхода мультиграфена 50 г /ч с чистотой до 95 % при 10 % конверсии углерода C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> в плазме He.
6. Предельная степень насыщения мультиграфена 8 ат. % азота при конверсии углеводородов в плазменных струях азота. Максимальное отношение C : H = 4:1 в гидрированном графене при интеркаляции водородом в плазменных струях гелия при непрерывном повышении давления от 350 до 710 Торр. Получение нанокompозита медь/графен с 2 масс. % меди в результате эрозии электродов при конверсии ацетилена в плазме азота. Синтез модифицированного мультиграфена атомами кислорода при конверсии этанола в плазменных струях гелия, аргона и азота. Влияние атомов H, N и O на термическую стабильность мультиграфена.
7. Синтез без использования катализаторов углеродных нановолокон при конверсии углеводородов в плазменных струях He и Ar. Синтез онионов с удельной поверхностью 710 м<sup>2</sup>/г в плазменных струях плазмотрона постоянного тока.
8. Повышение прочности реакционносвязанной карбид-кремниевой керамики добавкой 0.5 мас. % углеродных нановолокон в виде жгутов, композитной керамики на основе кубического нитрида бора, синтезированной спеканием с термобарическим воздействием, введением 0.5 мас. % гидрированного графена. Снижение сопротивления суперконденсатора добавкой 0.05 мас. % мультиграфена в электрод. Получение газодиффузионного слоя из N-графена, уменьшающего диффузионные ограничения в подводе реагентов в топливных элементах. 2D печать резистивных элементов с применением графена, синтезированного в гелии, для гибкой электроники.

#### Апробация работы:

Все представленные результаты опубликованы в 43 научных статьях в журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК, получено 1 свидетельство и 6 патентов РФ, и были представлены на следующих конференциях, симпозиумах и научных семинарах:

- 1) XXXIX - XLIX Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022),
- 2) II Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез

наноструктур». GDP-NANO 2021. г. Казань 1-4 декабря 2021 г. 3) Открытая школа-конференция стран СНГ. Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2020» (УМЗНМ - 2020). г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия 5-9 октября 2020г, 4) International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology, EMN Rome Meeting 2019 (Rome, Italy, 2019), 5) 12, 13,14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures ” (ACNS) (Санкт-Петербург, 2015, 2017, 2019), 6) International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology, EMN Dubrovnik Meeting 2019 (Dubrovnik, Croatia, 2019), 7) 1, 2, 3-я Российская конференция «Графен: Молекула и 2D Кристалл» (Новосибирск, 2015, 2017, 2019), 8) 12, 13, 14-ая Международная конференция «ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ» (Санкт-Петербург, 2015, 2017, 2019), 9) VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ИТАРС)(г. Плес, 2014); VIII, IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ИТАРС) (г. Иваново, 2018, 2021), 10) Международная научно-практическая конференция "Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение" (GRS-2019) (Тамбов, 2019), 11) 9, 10, 11, 12, 14-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, Троицк, 2014, 2016, 2018, 2020, 2022), 12) International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Tomsk, 2018), 13) 17-21 th International Workshop on Magneto-Plasma Aerodynamics (Moscow, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021), 14) Сильно коррелированные двумерные системам: от теории к практике (Якутск, 2018), 15) BIT's 8th Annual Congress of Nano Science and Technology-2018 (Germany, 2018), 16) XXX, XXXI, XXXII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, Kabardino-Balkaria, 2015, 2016, 2017), 17) IX International Conference Plasma physics and plasma technology (PPPT-9) (Minsk, Belarus, 2018), 18) III - X Международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии» (Москва НИЯУ «МИФИ», 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022), 19) XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) (ОИВТ РАН, Москва, 2018), 20) XIII Международная конференция «Газоразрядная плазма и её применение» (Новосибирск, 2017), 21) Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики (Москва, НИУ «МЭИ», 2017), 22) XXXIII International conference on phenomena in ionized gases (Estoril, Portugal, 2017), 23) IX, X Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП) (Казань, 2017, 2020) IX, X Всероссийская (с международным участием) научно-технической конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2017 , 2018), 24) III Международная конференция по актуальным проблемам физики поверхности и наноструктур (Ярославль, 2017), 25) International Conference on Energy, Materials and Nanotechnology, EMN Lyon Meeting (Lyon, France, 2017), 26) VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи

(Москва, ИМЕТ РАН, 2016), 27) VI Международная конференция "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, 2016), 28) IX, X Всероссийская конференция по физической электронике (ФЭ) (Махачкала, 2016, 2018), 29) Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, Беларусь, 2015) , 30) Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (Москва, НИТУ «МИСиС» , 2016), 31) BITs 6th Annual World Congress of Nanoscience & Technology-2016 (Singapore, 2016), 32) 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (Antwerp, Belgium, 2015), 33) 1th International Conference on Graphene Technology (ANM 2015) (Aveiro. Portugal, 2015), 34) VIII Symposium “Combustion & Plasmochemistry” and Scientific & Technical Conference (Energy Efficiency – 2015) (Almaty. Kazakhstan, Al-Farabi Kazakh National University, 2015), 35) VIII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk, Belarus, 2015), 36) Современные проблемы физики плазмы и физической электроники. VIII Всероссийская конференция (ФЭ-2014) (Махачкала, 2014), 37) High-Tech Plasma Processes European Plasma Conference (Toulouse, France, 2014) Московский семинар «Графен: молекула и кристалл» (ВНИИАЛМАЗ Москва, 2016, 2017), 38) Семинар "Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы" имени профессора Л.С. Полака (Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 2017, 2019, 2022), 39) Семинар отделения физики твердого тела (Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН), 20 ноября 2020 г.

#### Личный вклад автора

Вклад соискателя в работы, вошедшие в диссертацию, является определяющим. Автором сформированы направления исследований, поставлены задачи и научно обоснован выбор методов исследования. При его непосредственном участии проведены эксперименты, расчеты и обработка экспериментальных данных. Под научным руководством автора создавалась, монтировалась и модернизировалась экспериментальная установка. На основании выполненных исследований автором сформированы и обоснованы научные положения и выводы, вошедшие в диссертацию.

#### Структура и объем диссертации:

Диссертационная работа объемом 312 страниц состоит из Введения, 8 глав, Основных результатов и выводов, Списка работ, опубликованных по теме диссертации, и Списка использованных источников. Работа содержит 68 таблиц и 195 рисунков. Список литературы включает 513 работ.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость результатов. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе I** обсуждается современное состояние исследований в области синтеза углеродных наноструктур. В разделах 1.1-1.2 приведен обзор литературы по свойствам наиболее изучаемым наноструктурам (графен, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, онионы) и области их применения. Особое внимание уделено методам синтеза с использованием плазмы. Описаны конструкции и принципы работы плазмохимических установок. Показано преимущество применения плазменных струй. Основной проблемой остается узкий интервал параметров синтеза: плазмообразующий газ, как правило, одного рода - Ar; прекурсор углерода  $C_2H_5OH$  или  $CH_4$ , давление в реакторе – атмосферное, применение подложек.

Анализ литературы в разделе 1.3 демонстрирует потенциал синтезированных в плазме углеродных структур, обусловленный результатами исследования их функциональных свойств, например, для применения в суперконденсаторах или литий-ионных батареях [1,2]. Вместе с тем, в опубликованных работах не представлены результаты исследования свойств изготовленных электродов из этих материалов, не приведены их фотографии, что, в целом, подтверждает невысокую производительность методов для создания опытных образцов.

В разделе 1.4 обсуждаются термодинамические и кинетические аспекты процессов образования газовых предшественников углеродных наноструктур. Единой теории и общепринятых представлений о химическом механизме и физико-химических основах процесса образования углерода из газовой фазы в настоящее время не существует. Автор [3] считает, что процесс сажеобразования по полииновому пути протекает ниже интервала 2000-2500 К. При температурах выше этого предела образование газовых предшественников сажи происходит по пути, более близкому к конденсации паров чистого углерода. Согласно [4], существует качественное различие между процессами образования сажи и новой фазы при конденсации, протекающей в отсутствие химической реакции. Это различие определяется, прежде всего, механизмом образования зародыша.

Поэтому для организации высокопроизводительных процессов синтеза необходимо выявить закономерность влияния давления, разных типов прекурсоров углерода, их агрегатного состояния и плазмообразующих газов, создать модель реактора и модели химической кинетики процессов конверсии углеводородов в плазменных струях с учетом профиля температур в плазменном потоке, определить состав газовых предшественников и температурный диапазон их образования.

В **Главе 2** приведены особенности конструктивных и схемных решений плазмохимической установки, обусловленные спецификой решавшихся технологических задач, а также конкретные

условия, в которых проводились соответствующие эксперименты. Предложен комплексный подход для идентификации синтезированных углеродных наноструктур и исследования их свойств.

В разделе 2.1 дано описание экспериментальной установки, на которой был реализован новый метод селективного синтеза углеродных наноструктур, основанный на использовании плазменных струй плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода и вихревой стабилизацией разряда. Схема данного плазмотрона представлена на рис.1. Согласно схеме плазмообразующие газы (гелий, аргон и азот) вводились в плазмотрон одновременно с прекурсором углерода в различном агрегатном состоянии (углеводороды, сажа с катализатором и этанол). Этот способ ввода исходной плазмообразующей системы составляет основу подхода. Таким образом, принцип метода заключается в одновременном тангенциальном вводе прекурсора и инертного газа в разрядный промежуток, где источник углерода испаряется и при резком охлаждении паро-газового потока конденсируется в виде твердого осадка, содержащего в зависимости от условий синтеза углеродные нанотрубки или нановолокна, графен или онионы. В разделе 2.2 представлены результаты формирования условий эксперимента. Даны характеристики используемых материалов, из которых изготовлены электроды плазмотрона и детали реактора, свойства плазмообразующих газов и источников углерода. Было показано, что восходящий характер вольт-амперных характеристик плазмотрона (рис.2) не изменяется при варьировании рода плазмообразующего газа, типа прекурсора углерода и давления в реакторе, что демонстрирует стабильность работы плазмотрона. Колебания напряжения в пределах 5% (рис.2) при установленных значениях тока (плазмотрон с самоустанавливающейся длинной дуги) также подтверждают стабильность плазменных струй. Таким образом, экспериментально определены

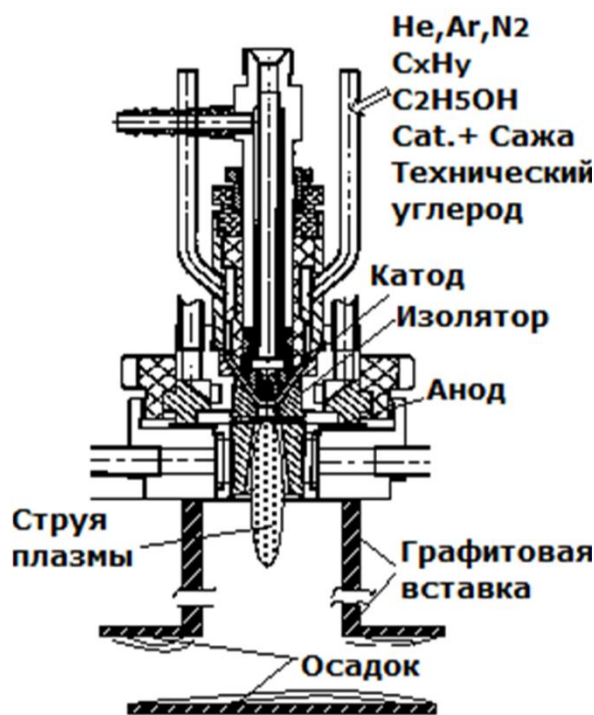


Рис. 1 Схема плазмотрона.

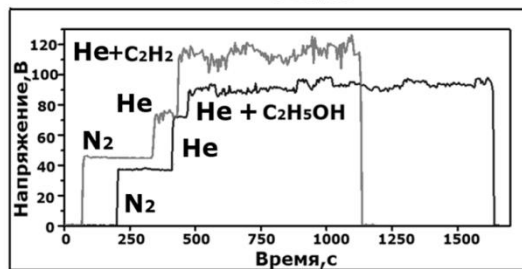
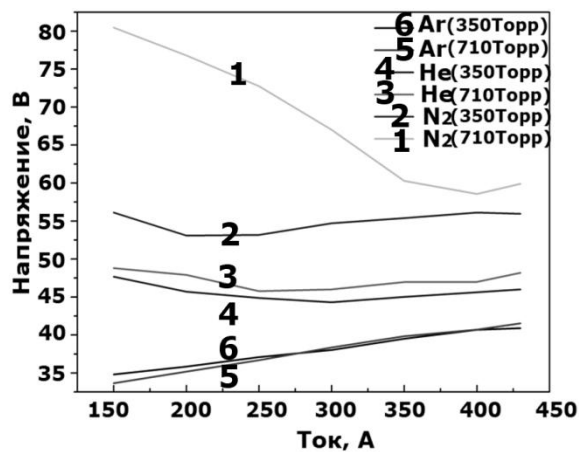


Рис. 2 Электрические характеристики плазмотрона.

условия для стабильной работы плазмотрона, при которых возможно широкое варьирование давления, скорости расхода плазмообразующих газов, тока дуги и источников углерода.

В разделе 2.3 приведена схема регистрации спектров излучения плазменных струй гелия, аргона и азота с добавками углеводородов, и этанола. В отличие от проведенных ранее спектроскопических исследований [5], где изучалась плазма инертного газа в области разряда при синтезе наноструктур, в данной работе исследовался высокотемпературный участок плазменной струи с углеродсодержащими компонентами, истекающей из сопла анода на расстоянии 20 мм. Для расчета температуры электронов использовался метод “большмановской экспоненты”[6].

Для анализа состава газофазных предшественников углеродных наноструктур плазменной струи в разделе 2.3.2 предлагается квазиодномерная изобарическая модель струи из плазмотрона без закрутки в предположении локального термодинамического равновесия. Предположение локального термодинамического равновесия принято для упрощения задачи моделирования течения плазмы в рассматриваемом диапазоне давлений. За основу приняты уравнения неразрывности и энергии двумерного осесимметричного течения при постоянном давлении и нулевой тангенциальной скорости. Полученные результаты термодинамического анализа использовались в качестве начальных для моделирования химической кинетики процессов, инициированных в электродуговом плазмотроне в плазмообразующий смеси инертный газ/углеводород, Модели создавались с использованием схемы из 753 реакций между 120 компонентами [7,8], которая описывает конверсию различных углеводородов, в том числе и

метана. Эта система тестировалась на экспериментах, проведенных в ударных трубах и закрытых объемах для смесей, содержащих метан, этан, пропан, и ранее успешно использовалась для задач очистки выхлопных газов от токсичных примесей в проточных реакторах, где процессы очистки инициировались стримерными разрядами.

В разделе 2.3.3 приведено описание газохроматографического метода, использованного в работе для определения состава продуктов конверсии углеводородов на выходе из реактора.

Для идентификации синтезированных материалов применен комплексный подход, включающий методы синхронного термического анализа, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энерго-дисперсионного анализа, экспресс-гравиметрии, сканирующей электронной спектроскопии, просвечивающей электронной спектроскопии, описанные в разделе 2.4.1. Исследовались также функциональные свойства (раздел 2.4.2). Величина удельной поверхности наноструктур оценивалась по методу БЭТ и с помощью адсорбционного метода «Лимитированного Испарения», основанного на анализе кинетики испарения адсорбата из исследуемого материала. С помощью циклической вольтамперометрии изучались электрохимические свойства.

Таким образом, достоверность и обоснованность результатов исследований и научных выводов подтверждается применением современных точных приборов и инструментов для исследований.

В **Главе 3** представлены результаты исследования спектральных характеристик смешанных плазменных струй He, Ar, N<sub>2</sub> с углеводородами (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) или этанолом (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Определены состав, температура и концентрация электронов и их распределение в потоке. Установлен состав отработанных плазмотроном газов на выходе из реактора.

В разделе 3.1 приведены экспериментальные спектры излучения плазменных струй, зарегистрированные от края сопла анода на расстоянии до 20 мм с шагом 5 мм вдоль потока в интервале 220 - 1000 нм, при токах дуги 250–400 А и напряжении 45–80В, и модельные - для определения вращательных и колебательных температур. Давление в плазме близко к атмосферному.

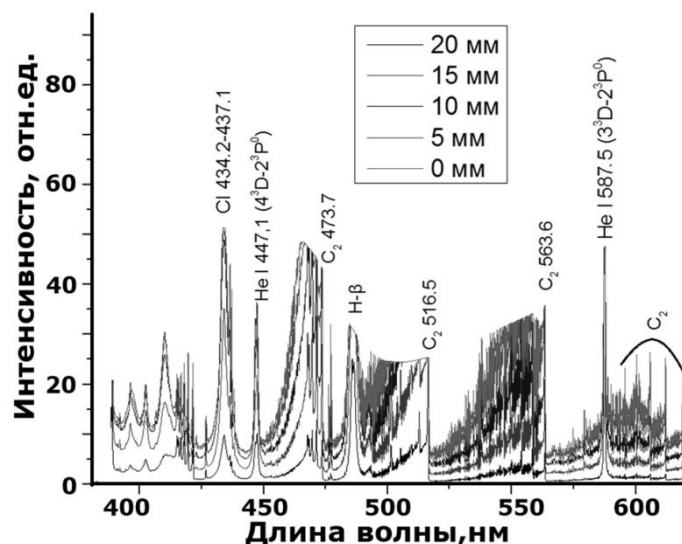
В качестве примера рассмотрим спектры излучения плазмы смеси гелия с ацетиленом, зарегистрированные на различных удалениях от среза сопла плазмотрона. Линейчатые спектры состоят из многочисленных линий атомарного гелия HeI, основного газа-носителя, атомных линий углерода, наиболее интенсивными из которых являются ультрафиолетовая линия СI 247.9 нм, инфракрасные линии СI 906–911 нм, и линий водорода (серия Бальмера от H $\alpha$  656.3 нм до H $\epsilon$  397.0 нм), образовавшимся вследствие прошедшей в дуге диссоциации углеводородов.



На рис.3 представлен спектр в интервале длин волн 370–620 нм. В этой области основными излучающими компонентами являются интенсивные полосы Свана молекулы  $C_2$ . Для обеспечения возможности количественного анализа интенсивностей слабых линий  $СII$  была увеличена чувствительность регистрирующей системы, и часть зарегистрированных компонент спектра излучения в области длин волн 460–570 нм (рис. 3) была переэкспонирована, что не повлияло на определение вращательных и колебательных температур.

Для анализа ионизационного состояния плазменной системы и выбора модели описания плазмы, позволяющей установить связь между излучательными характеристиками и параметрами плазмы был выполнен расчет равновесного состава плазмы в диапазоне температур 6–26 кК. В рассматриваемой плазме диссоциация молекул завершена, а концентрация электронов и ионный состав отражают процесс последовательной (с ростом температуры) ионизации углерода (энергия ионизации  $E_i = 11.26$  эВ), водорода (13.56 эВ) и гелия (24.54 эВ). Согласно расчета в диапазоне температур 6–11 кК концентрация электронов экспоненциально возрастает и практически целиком определяется ионизацией атомов углерода, в области  $T \geq 12000$  К углерод сильно ионизован, а в диапазоне температур 12–17 кК концентрация электронов практически постоянна. Таким образом, для возбужденных состояний атомов HeI, CI и иона  $СII$  концентрация электронов составила  $n_e \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а температура  $T_e \approx 15$  кК. При данных параметрах выполняются условия частичного локального термодинамического равновесия, так как электронные столкновения преобладают над спонтанным испусканием и распределение тяжёлых частиц по возбуждённым состояниям подчиняется распределению Больцмана. В условиях выполнения Саха-больцмановских соотношений и одновременного наблюдения атомных и ионных линий одного элемента возможно определение электронной температуры методом относительных интенсивностей спектральных линий, принадлежащих частицам различной кратности ионизации (в данном случае ионам и атомам углерода). Полученные значения электронной температуры приведены в таблице 1.

Определенные методом сравнения экспериментального спектра с модельным колебательная и вращательная температуры молекулы  $C_2$  для смеси гелия и ацетилена на удалении 20 мм от сопла анода составили  $T_V = T_R \cong 5000$  К.



**Рис. 3** Спектры излучения плазмы газоразрядной системы гелий – ацетилен, полученные на расстоянии от 0 до 20 мм от края сопла плазматрона.

**Таблица 1.** Значения  $T_e$  и  $n_e$  в струе плазмы He/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> на расстоянии от 0 до 20 мм от края сопла плазматрона.

<b>z, mm</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>T<sub>e</sub>, К (C I)</b>	<b>7300</b>	<b>7000</b>	<b>6900</b>	<b>6800</b>	<b>6600</b>
<b>T<sub>e</sub>, К (C II/ C I)</b>	<b>13000</b>	<b>12800</b>	<b>12000</b>	<b>11100</b>	<b>9700</b>
<b>T<sub>e</sub>, К (C II)</b>	<b>14500</b>	<b>13500</b>	<b>13200</b>	<b>12200</b>	<b>11000</b>
<b>n<sub>e</sub> · 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> (Hβ)</b>	<b>3.5</b>	<b>3.3</b>	<b>3.1</b>	<b>2.6</b>	<b>2.2</b>
<b>n<sub>e</sub> · 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> (Hγ)</b>	<b>3.7</b>	<b>3.4</b>	<b>3.0</b>	<b>2.3</b>	<b>2.1</b>

Впервые исследованы газовой хроматографией отработанные плазматроном постоянного тока газы на выходе из реактора в условиях синтеза углеродных наноструктур. Результаты представлены в разделе 3.2. Как пример, в таблице 2 приведен состав газа при конверсии углеводородов в плазме гелия. Основными продуктами реакции для всех исходных углеводородов являются ацетилен и твердый углерод. Среди газофазных продуктов заметный вклад также вносят водород, диацетилен, винулацетилен, бензол. В целом, набор продуктов конверсии углеводородов в реакторе близок к набору продуктов плазмохимической конверсии легких углеводородов в ацетилен.

**Таблица 2.** Состав газов на выходе из реактора при конверсии углеводородов в плазме гелия.

<b>Исходная смесь</b>	<b>He/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	<b>He/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>
<b>Отношение компонентов,</b>	<b>1.73 : 1</b>	<b>7.76 : 1</b>

г/г		
H <sub>2</sub>	12,95	3,71
CH <sub>4</sub>	0,14	3,87
DME+CH <sub>3</sub> OH+MEE+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,000	0,000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,032	0,001
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,412	0,243
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	56,58	37,11
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,784	0,002
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,007	0,001
Allene C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0,005	0,003
Methylacetylene C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0,013	0,010
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,294	0,001
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,211	0,001
Butenes C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,019	0,000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -1,3	0,004	0,003
Vinylacetylene C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	0,344	0,239
Diacetylene C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	5,184	2,933
Benzene C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,301	0,225
Toluene	0,000	0,005
C <sub>8</sub> +*	0,057	0,020
C <sub>s</sub>	22,65	51,61
SUMMA	99,99	99,99

\*- тяжелые углеводороды.

Полученные значения температур использовались в качестве начальных для химического кинетического анализа.

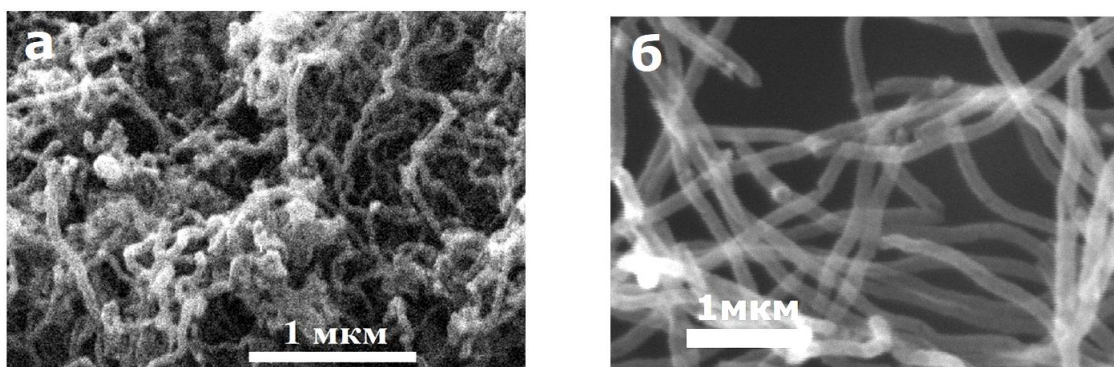
**Глава 4** посвящена исследованиям селективного синтеза многостенных углеродных нанотрубок при пиролизе сажи, углеводородов и этанола и анализируются их свойства.

В разделе 4.1 показано, что при пиролизе сажи в присутствии катализатора выход УНТ зависит от состава катализатора и от рода плазмообразующего газа. Найдена оптимальная комбинация из Ni:Co:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1:0.1:0.04) ат. %, при которой достигнут максимальный выход (29 мас. %) многостенных УНТ с диаметром 16 – 19 нм. Плазмообразующий газ- гелий. Давление - 500 Торр. Расход сажи с катализатором 2.11г/мин. В среде аргона в тех же условиях образуется большое количество примесей в виде аморфного углерода и сфероидальных наночастиц, что

снижает выход чистых УНТ. Этот результат согласуется с дифракционной картиной исследованных образцов. Для образца, синтезированного в гелии, присутствует более интенсивный максимум (002) около  $2\Theta = 26$  град. Согласно литературным данным этот рефлекс находится в областях отражений графита (001) и характерен для многослойных УНТ типа «русская матрешка».

Впервые синтезированы многостенные УНТ с мезопористой структурой без внешнего катализатора при пиролизе углеводородов в плазменных струях гелия, аргона и азота. В разделе 4.2 продемонстрированы бамбукообразные с диаметром до 20 нм и нитевидные УНТ с диаметром 20-50 нм, полученные в результате бескаталитического синтеза (рис. 4). Нитевидные УНТ, синтезированные в струях плазмы азота при давлении 150 Торр, содержат в структуре атомы азота, что повышает их термостабильность по сравнению с УНТ, синтезированных в гелии или аргоне.

Удельная поверхность совокупности УНТ синтезированных при конверсии смеси из пропана с бутаном и гелия составляет  $380 \text{ м}^2/\text{г}$ , а объем пор – до  $1 \text{ см}^3/\text{г}$ .



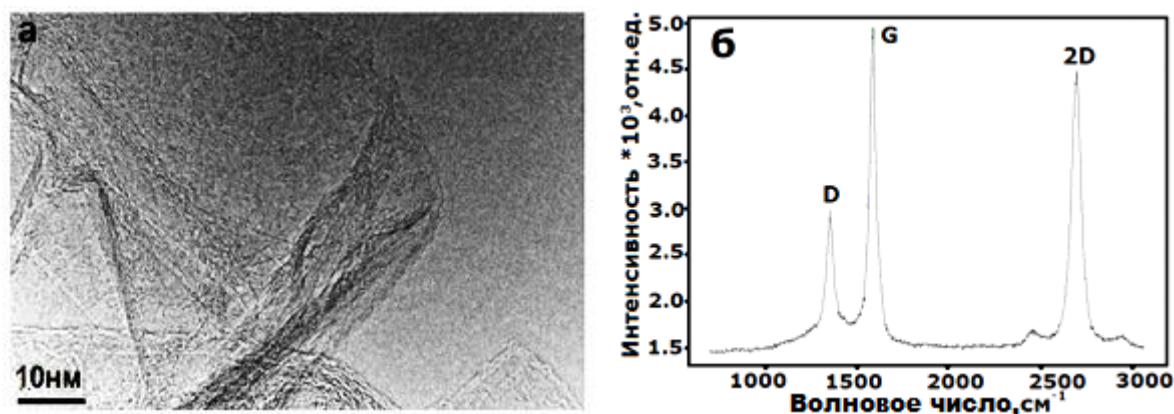
**Рис. 4** Морфология УНТ, синтезированных при конверсии пропан бутановой смеси в струе плазмы (а) при 710 Торр; (б) морфология УНТ, синтезированных при конверсии ацетилена в струе плазм при 150 Торр.

При пиролизе этанола получены УНТ нитевидной формы с типичным диаметром 20 - 50 нм. В разделе 4.2.2 показано, что в их структуре присутствует медь, образовавшаяся в плазменном потоке вследствие эрозии материалов электродов, которая служила катализатором для их роста. Отличительной особенностью синтезированных УНТ является высокая термостабильность. Потери массы при нагревании образцов, синтезированных в аргоновой плазме, составили 5 мас. %, главным образом, в области  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , которая соответствует разложению аморфного углерода.

С уменьшением расходов углеводородов и при варьировании их содержания в смеси с плазмообразующим газом, давления в реакторе синтезирован мультиграфен, представляющего собой совокупность от одно- до десятислойных наноструктур хлопьевидной формы. Результаты исследования их морфологии, количества слоев, химических примесей и топологии дефектов приведены в главе 5. Установлено, что морфология в виде хлопьев (рис.5а) является характерной

при синтезе в объеме плазменных струй, но при изменении условий может быть получен мультиграфен в виде рядов стенок – структур, расположенных перпендикулярно к поверхности. Анализ спектров комбинационного рассеяния света синтезированных материалов показал наличие на спектре трех полос D, G и 2D, в отличие от графена, полученного скотч-методом, с двумя модами G и 2D [9].

В разделах 5.1,5.2 описаны результаты по параметрическому исследованию синтеза мультиграфена в плазменных струях гелия. Впервые достигнут максимальный выход (50 г/ч) мультиграфена при 10 % конверсии углерода пропан-бутановой смеси в плазменных струях гелия при 350 Торр. и в разделе 5.2 - аргона при пиролизе углеводородов (пропан-бутановая смесь, метан и ацетилен) и этанола в интервале давлений 150 - 710 Торр. В ходе исследований обнаружено, что выход зависит от рода плазмообразующего газа, типа прекурсора и давления. На спектре комбинационного рассеяния света данного образца пики D, G и 2D соответствуют 1349, 1584 и 2697  $\text{см}^{-1}$  (рис.4б).



**Рис. 5** (а) Морфология образцов, полученных при плазмоструйной конверсии гелия с пропан-бутановой смесью при давлении 350 Торр, (б) Типичный спектр комбинационного рассеяния света образца, полученного в плазме гелия.

Отношение  $I_G/I_{2D}$ , по которому определяется число слоев в графене, изменяется в интервале от 0,56  $<I_{2D}/I_G < 1.2$  в зависимости от условий, что отражает присутствие в образцах как однослойных графеновых частиц, так и многослойных. Применение метана и ацетилена уменьшает в образцах содержание углерода до 51 масс. % и снижает производительность синтеза в струях гелия до 12 г/ч.

Применение аргона в качестве плазмообразующего газа с добавкой метана позволяет получить крупные графеновые хлопья. Латеральный размер более 2000 нм формируются в интервале давлений 350 – 500 Торр.

Особенность процесса пиролиза этанола в плазменных струях гелия и аргона заключалась в создании импульсной подачи этанола в разрядный промежуток, которая обеспечила возможность синтеза окисленного графена, обладающего высокой термостабильностью.

Удельная поверхность (250 - 500 м<sup>2</sup>/г) и развитая система мезопор синтезированного мультиграфена сопоставима с известными материалами такими, как активированный древесный уголь и т.д.

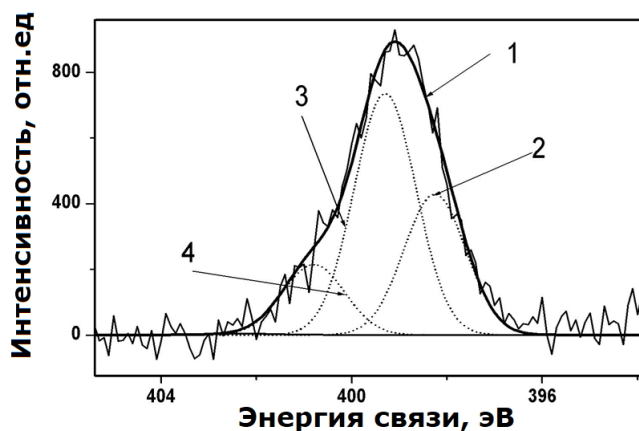
Сорбционная емкость образцов составила 1167-1282 мг/г.

Электрохимические исследования синтезированных образцов показывали их высокую гидрофобность и устойчивость к окислению. Эти свойства позволяют использовать данные материалы в качестве носителей катализаторов для газодиффузионных электродов топливных элементов и металло-воздушных источников тока.

Легированный азотом графен (N-графен) получают в два этапа. На первом этапе синтезируют каким-либо известным способом исходный графен, а затем воздействуют на него азотсодержащей плазмой. Преимущество N-графена заключается в более высокой электрокаталитической активности в отношении восстановления кислорода и восстановления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, чем графен, и в гораздо более высокой долговечности и селективности, чем широко используемая дорогая Pt для восстановления кислорода. Отличные электрохимические характеристики N-графена объясняются функциональными группами азота и особыми свойствами графена. Это свидетельствует о перспективности применения N-графена в устройствах электрохимической энергетики (топливных элементах, металлвоздушных батареях) и биосенсорах [10]. В разделе 5.3 описан синтез легированного азотом мультиграфена с латеральным размером от 200 до 500 нм в плазменных струях азота в интервале давлений 77 - 350 Торр, Ток дуги соответствовал 250 - 300 А. Мощность плазмотрона достигала 35 кВт. Содержание азота устанавливалось методом экспресс- гравиметрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). Для графена характерно три типа примеси азота: замещающий (или графитоподобный) N, пиридиновый N и пиррольный N. Считается, что наиболее выраженный легирующий эффект имеет замещающий азот, так как сохраняется высокая подвижность носителей заряда, которая необходима в электронных устройствах, так как не нарушается кристаллическая структура и не образуются вакансии, эффективно рассеивающие электроны. Определена доля sp<sup>2</sup>-гибридизации углерода из спектров C1s (0.79±0,83). По оже-спектрам установлено, что максимальная концентрация азота (более 8 ат. %) содержат образцы N-графена, синтезированные при конверсии ацетилена при 77 Торр. При анализе XPS спектров N 1s (рис. 6) было выделено несколько состояний. Пики, расположенные при 398.2, 399.5, 400.8 и 402.2 эВ относятся к пиридиновым, амина-, графитовым и N-O-группам, соответственно.

Результаты анализа синхронного термического анализа показали, что примесь азота существенно повышает температурный предел стабильности наноструктуры по сравнению с чистым графеном.

Таким образом, впервые синтезирован в один шаг N-графен, где преобладает N в пиридиновой конфигурации.



**Рис. 6** N 1s XPS-спектр разложения N-графена на компоненты; 1 - образец 3, 2 - пиридиновый, 3 - C-NH, 4 - графитовый.

Химически гидрированный графен обладает теоретической емкостью хранения водорода 7,7% по массе и будет выделять газообразный водород при термическом разложении, что делает его перспективным материалом для хранения водорода [11]. В разделе 5.4 впервые показана возможность прямой интеркаляции водорода в графеновые слои при синтезе. При конверсии ацетилена, пропан-бутана и метана в гелиевой плазме было обнаружено, что основными факторами, влияющим на концентрацию водорода в структуре графена являются мощность плазмотрона и конфигурация проточного тракта реактора. На поверхности синтезированных материалов наблюдаются домены со вспученной поверхностью ромбической формы (рис. 7а), занимающие до 1/3 поверхности графена. В КРС спектре (рис. 7б) гидрированного графена наблюдается смещение пика D в область  $1336 \text{ см}^{-1}$ , аналогично КРС спектру гидрированного графена, полученного механической эксфолиацией с последующей обработкой водородной плазмой в зоне послесвечения [12].

Максимальное отношение C:H = 4:1 достигнуто при конверсии смесей аргона с метаном и гелия с пропан-бутаном при непрерывном повышении давления в реакторе от 350 до 710 Торр.

Вывод о присутствии водорода был сделан также на основе РФЭС исследования электронной структуры образцов. Появление плеча в области энергии связи 1 s –электрона 284.6 - 284.7 эВ в спектре C1s обусловлено наличием  $sp^3$  - гибридного углерода.

Из результатов, полученных при исследовании масс-спектров, следует отметить надежно установленное выделение в газовую фазу молекул водорода.

Медь и ее сплавы широко используются в качестве конструкционных материалов в технике благодаря их превосходной тепло- и электропроводности и химической стабильности.

Относительно небольшое количество исследований композитов Cu/графен показало, что при использовании графена в качестве наполнителя можно улучшить механические свойства Cu, сохранив при этом его хорошие тепловые и электрические свойства [13]. В разделе 5.5 представлены результаты исследования синтеза нанокompозита медь/графен в плазменных струях

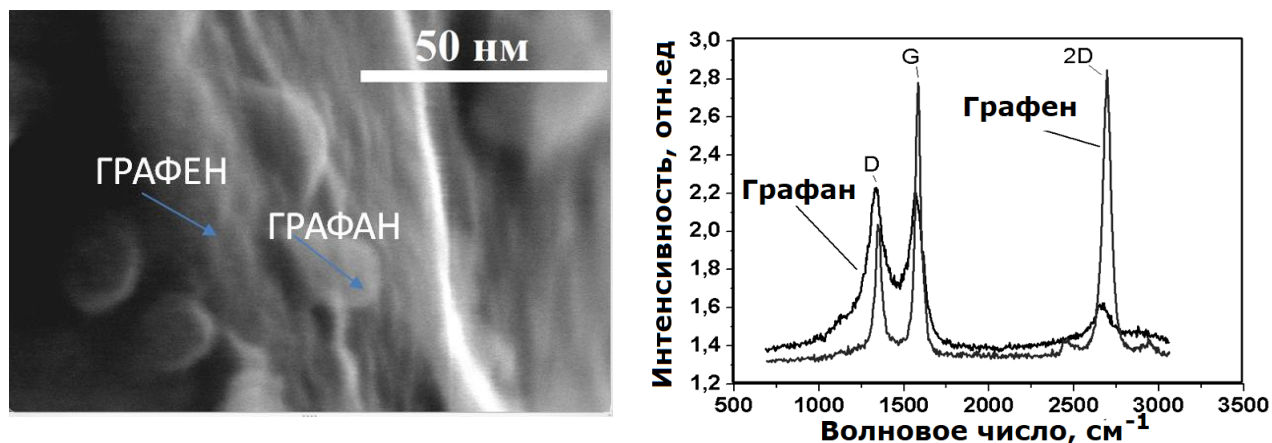


Рис. 7 (а) Морфология образцов с доменами графана, (б) КРС: 1-графена, 2-графана.

гелия и азота. Этот эффект вызван локальным разрушением медного анода, что подтверждается исследованием спектров излучения плазмы и визуальным анализом электродов. При расходе гелия 0.5 г/с и метана 0.016 г/с образцы содержат 0.13 ат % Cu. Максимальное содержание 0.4 ат. % Cu получено при расходе азота 1.0 г/с и ацетилена 0.005 г/с.

В синтезированном композите графен/медь, согласно рентгеноспектральному микроанализу и спектрам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, медь находится в связанном состоянии.

Если сравнивать термостабильность нанокompозита медь/графен и чистого графена, то присутствие меди не изменило профиль потери массы от температуры.

В главе 6 представлены результаты исследования синтеза углеродных нановолокон без катализаторов и в их присутствии, а также луковичных форм углерода (онионов). Эксперименты проведены при электрической мощности плазмотрона в диапазоне 16 - 40 кВт. Расход гелия составлял от 0,5 до 1 г/с при давлениях 150 - 710 Торр, расход аргона составлял от 2,5 до 3,5 г/с при давлениях 150 - 740 Торр, расход азота не превышал 1,0 - 2,0 г/с при 77 - 740 Торр. Величина тока плазмотрона поддерживалось во всех сериях экспериментов постоянной и составляла 350 А (для аргона) и 400 А (для гелия). Характерное напряжение горения дуги менялось от 60 до 115 В в зависимости от рода плазмообразующего газа и его расхода. В качестве источника углерода использованы углеводороды и технический углерод при наличии карбонильного железа.

В разделе 6.1 приведены впервые обнаруженные условия для бескаталитического синтеза углеродных волокон при конверсии ацетилена, пропан-бутановой смеси и этанола в струе плазмы



гелия и аргона. Расход пропан-бутановой смеси ( $C_3H_8 : C_4H_{10} = 65 : 35$  мас. %) варьировался в интервале 0,05 - 0,37 г/с, расход ацетилена составил 0,05 - 0,16 г/с. Расход этанола - 2 мл/ мин. При разложении пропан-бутановой смеси в гелии синтезированы углеродные нановолокна диаметром до 20 нм с отношением длины к диаметру до 1000. При разложении ацетилена при 350 Торр получена совокупность цилиндрических нановолокон диаметром до 20 нм, а при 150 Торр – клубки спиралевидных волокон диаметром до 200 нм (рис.8). Максимальный диаметр (3мкм) получен при 710 Торр при добавлении спирта (2 мл/мин) в струю плазмы аргона с расходом 3.5 г/с.

Методами электронной микроскопии, синхронного термического анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлена корреляция между параметрами синтеза и структурно-морфологическими свойствами полученных в объеме углеродных нановолокон.



**Рис. 8** СЭМ - изображение углеродных волокон, полученных при разложении ацетилена в аргоновой плазме при 150 Торр.

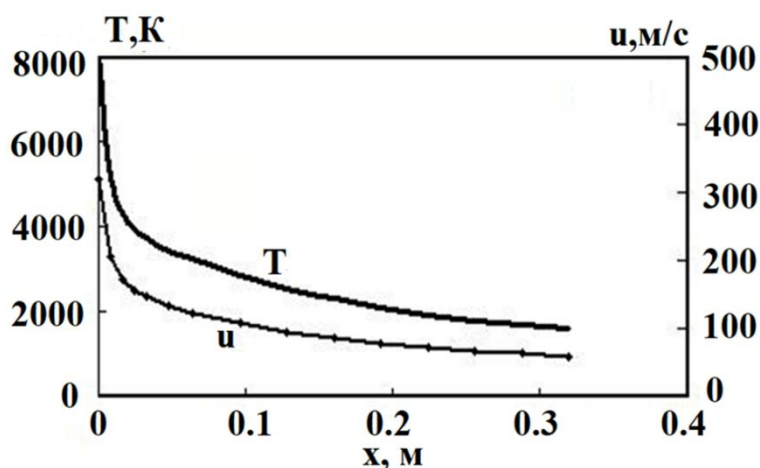
В разделе 6.2 приведены данные по испарению фуллереновой сажи в присутствии карбонильного железа в атмосфере гелия при 500 Торр. При введении 30 масс % катализатора формируются нановолокна в виде пространственных спиралей с одним витком разного размера. Диаметр нановолокон составил от 15 до 30 нм. Анализ микрофотографий и дериватограмм показал, что продукт синтеза содержит примеси аморфного углерода и графитизированных частиц. Кроме того, синтезированные с помощью соединения железа наноструктуры обладают близкой термостабильностью к термостабильности совокупности углеродных нанотрубок, полученных при комбинации катализаторов Ni, Co и Y, и выше, чем у нановолокон, синтезированных без катализатора.

В разделе 6.3 показана возможность синтеза в плазменных струях плазмотрона постоянного тока углеродных наноструктур с луковичной формой.

При использовании гелия с расходом 0.64 г/с и токе 200А, давлении 350 Торр формируются структуры диаметром до 20 нм.

Удельная поверхность и объем пор совокупности синтезированных структур составили 710 м<sup>2</sup>/г и 8 см<sup>3</sup>/г, соответственно.

Обзор литературы показал, что вопрос о газообразных предшественниках углеродных наноструктур в разных диапазонах температур находится в стадии интенсивного исследования. Для того чтобы оптимизировать рост наноструктуры в объеме плазменной струи необходима модель образования конденсированного углерода, включающая химическую кинетику высокотемпературных процессов, их термодинамику, а также набор конфигураций углеродных и углеводородных систем. В настоящее время еще только разрабатываются модели, способные количественно предсказать основные свойства формирующихся в потоке углеродных наночастиц (распределение по размеру и заряду, свойства поверхности, состав, их оптические характеристики), в то же время в литературе наблюдается значительный прогресс при моделировании графена на подложках или формировании углеродных нанотрубок с помощью катализаторов. Однако кинетические закономерности, содержащие информацию о путях химических превращений исходных компонентов в конечный продукт, являются первоосновой математической модели процесса и необходимы для расчета его оптимальных технологических параметров [14]. В Главе 7 представлены результаты моделирования химической кинетики процессов конверсии углеводородов в плазменных струях, генерируемых плазмотроном постоянного тока с учетом профиля температур, который был получен на основе модели реактора [15] (раздел 7.1). Газовая фаза рассматривается как смесь идеальных химически реагирующих и ионизирующихся газов. Алгоритм расчета основан на минимизации функции Гиббса. Термодинамические свойства индивидуальных веществ импортировались из банка данных ИВТАНТЕРМО. Для расчета профиля температур исходными данными были: начальная температура в реакторе - 8000 К (найдена из спектров излучения), конечная температура в момент осаждения Ств, измеренная термопарой, равна 1000 К, скорость расхода He - 0.75 г/с, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> - 0.097 г/с, длина тракта - 0.32 м, радиус тракта - 0.02 м. На рис. 9 представлен профиль температур и скоростей вдоль оси и по радиусу потока, из которого видно, что зависимости имеют типичный экспоненциальный характер. В разделе 7.1.1 показана зависимость скорости увеличения градуса наклона кривой на графике от геометрии проточного тракта (области закалки), что в свою очередь, влияет на состав газовой фазы (разделы 7.1.2, 7.1.3).



**Рис. 9** Профиль температур и скоростей по оси струи газифазных продуктов конверсии смеси He/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

В качестве начальных условий для построения модели процесса конверсии смеси C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> /He при синтезе графена (раздел 7.2) использовался равновесный газифазный состав (табл. 3).

**Таблица 3** Исходные компоненты газовой фазы при конверсии C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> в He. при 350 Торр

Частица	Концентрация мол. доли	Частица	Концентрация мол. доли	Частица	Концентрация мол. доли
e	$3.479 \cdot 10^{-3}$	H <sub>2</sub>	$1.16 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$4.43 \cdot 10^{-9}$
He	$8.826 \cdot 10^{-1}$	C <sub>2</sub>	$9.27 \cdot 10^{-7}$	He <sup>+</sup>	$1.34 \cdot 10^{-9}$
H	$8.278 \cdot 10^{-2}$	CH	$4.18 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H	$3.57 \cdot 10^{-11}$
C	$2.786 \cdot 10^{-2}$	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$8.93 \cdot 10^{-8}$	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$2.68 \cdot 10^{-11}$
C <sup>+</sup>	$3.216 \cdot 10^{-3}$	CH <sup>+</sup>	$8.86 \cdot 10^{-8}$	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$9.31 \cdot 10^{-14}$
H <sup>+</sup>	$2.63 \cdot 10^{-4}$	H <sup>-</sup>	$5.25 \cdot 10^{-8}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$4.71 \cdot 10^{-16}$

Эволюция данного состава в зависимости от температуры представлена на рис. 10. На графике наблюдаются три области: высокотемпературная, переходная и низкотемпературная. В области высоких температурах (~ 8000 К) кинетика C<sub>2</sub> определяется только обратимой реакцией C + C + M ↔ C<sub>2</sub> + M. Эта реакция поддерживает постоянную концентрацию C<sub>2</sub>, образующуюся непосредственно из атомарного углерода при разложении углеводородов. С понижением температуры до T ~ 6400 К в реакциях возрастает роль C<sub>2</sub>H. В результате реакции с участием C<sub>2</sub>H в области температур 2500 -3500 К приводят к образованию перенасыщенного пара C<sub>2</sub> и последующему выпадению твердого углерода (рис.11 и 12). До этих температур и ниже этого диапазона молекулы C<sub>2</sub> находятся в химическом равновесии (рис. 10 и 11). В данном интервале

температур тяжелые углеводороды практически не образуются, что согласуется с их отсутствием в результатах газохроматографического анализа (табл.2). Включение в схему этих соединений усложняет кинетический расчет и анализ ведущих реакций.

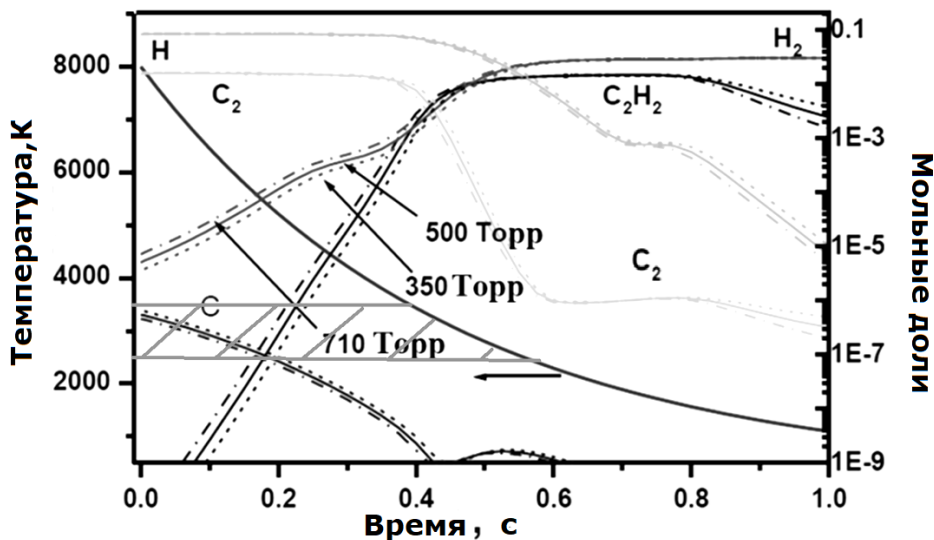


Рис. 10 Эволюция исходного состава газовой фазы с учетом профиля температур для трех давлений 350,500 и 710 Торр.

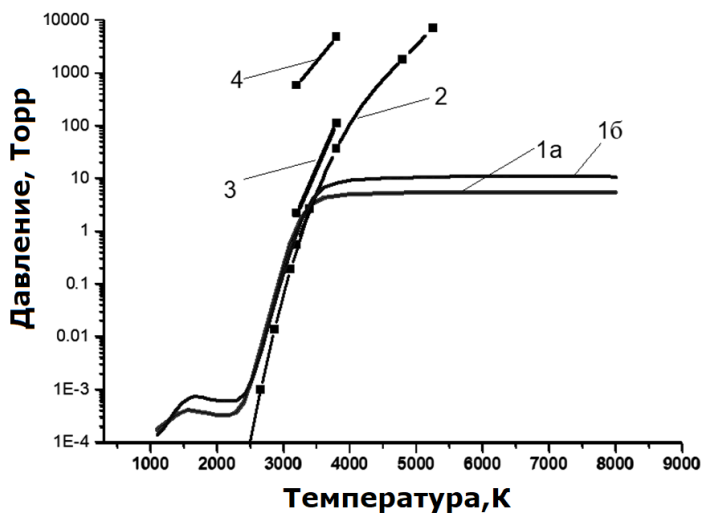
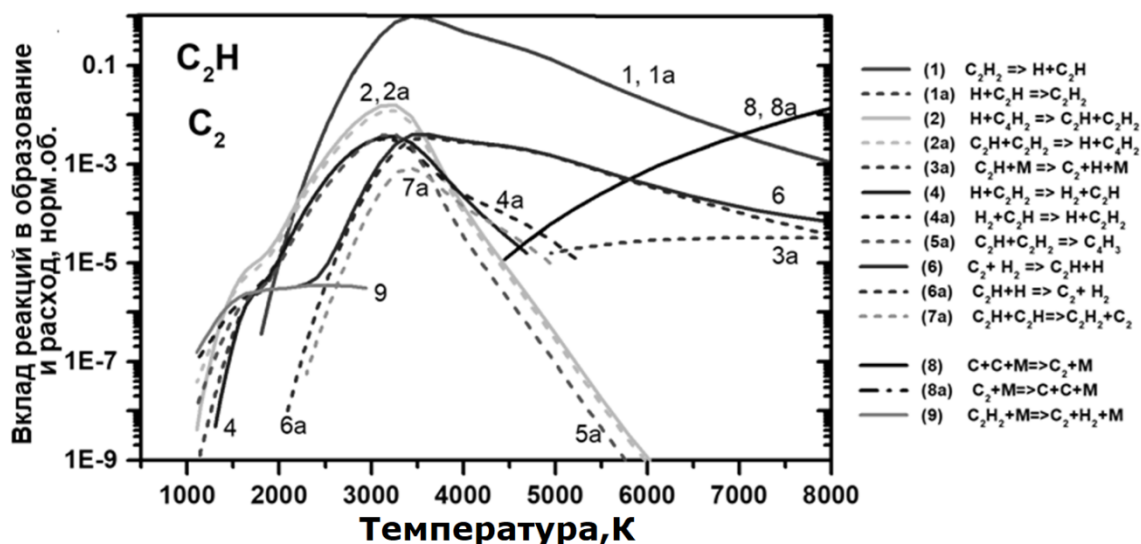


Рис. 11 Температурная зависимость давления. (1a) - парциальное давление C2 при P = 350 Торр, (1b) - парциальное давление C2 при P = 710 Торр. Давление насыщенного пара C2: (2) - [20], (3) - [21], (4) - [22].



**Рис. 12** Вклад в образование и расход  $C_2$  (реакции 8, 8а, 9). Вклад каждой реакции нормируется на наибольший вклад, который дает реакция  $C_2H_2 = H + C_2H$  (прямой и обратный). Сплошные кривые – прямые реакции (получение), штриховые линии – обратные реакции (расходование).

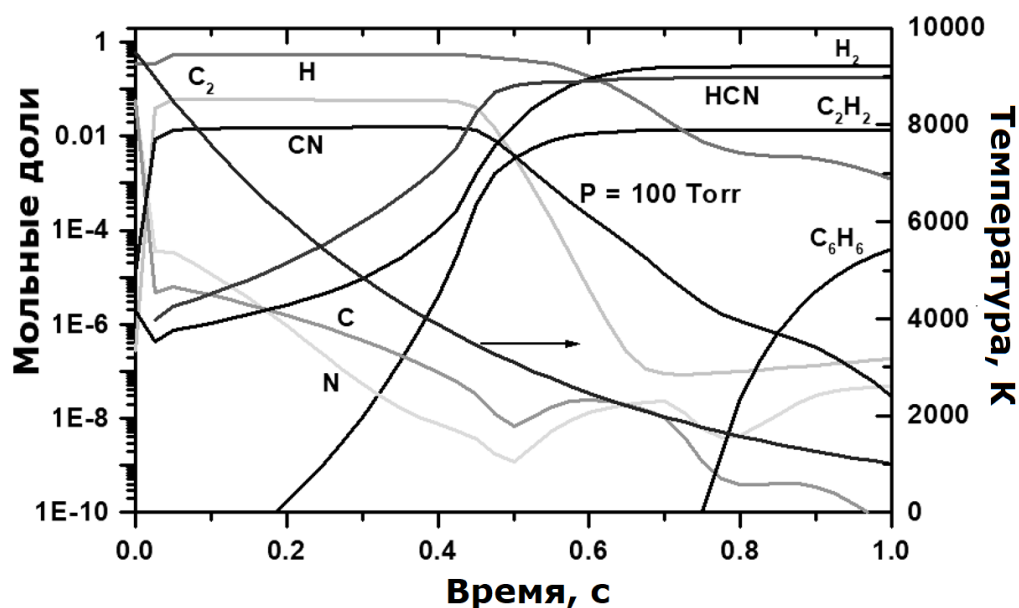
Разные исследовательские группы придерживаются разного мнения: образование твердой фазы происходит при температурах  $\sim 2000$  К [16], при  $T \sim 3000$  К [17], при  $T \sim 4500$  К [18]. В работе [19] экспериментально показано, что температурный диапазон, в котором начинается процесс конденсации твердой фазы зародышей графена в виде  $C_2$ , соответствует вращательной температуре  $T_{rot} \sim 3200-3400$  К. Авторы этой статьи отмечают, ссылаясь на нашу статью, что именно предложенная нами модель дает этот же диапазон появления насыщенного пара  $C_2$ .

Реакции с участием тяжелых углеводородов, которые образуются при более низких температурах (меньше 2000 К), играют важную роль в образования сажи, фуллеренов и др. сферических частиц. Графен образуется при более высоких температурах и имеет плоскую структуру из  $C_2$ .

В разделе 7.3 предложена кинетическая модель химических реакций, инициированных термической плазмой смеси  $CH_4/N_2$ . Для кинетического расчета использовался начальный состав, который приведен в табл. 4, Начальная температура, найденная из анализа спектров излучения, составила 9500 К, конечная, измеренная с помощью термопар, -1000 К. Время пролета - 1 с. Изменение состава в зависимости от температуры показано на графике (рис. 13). Результаты даны для разных давлений и экспоненциального изменения температуры вдоль пролета продуктов реакций. Было установлено три области. В высокотемпературной области для частиц: H,  $C_2$ , CN (плато при  $T = 3000-5000$  К) и низкотемпературной области для частиц:  $H_2$ , HCN и  $C_2H_2$  (при  $T \sim 1800$  К) наблюдается частичное химическое равновесие. При понижении температуры до 1000 К в течение секунды конечными продуктами процесса конверсии стали компоненты  $H_2$ , HCN,  $C_2H_2$  и  $C_4H_4$

**Таблица 4** Исходные компоненты газовой фазы при конверсии  $\text{CH}_4$  в  $\text{N}_2$  при 9500 К и 100 Торр.

Частица	Концентрация мол. доли	Частица	Концентрация мол. доли	Частица	Концентрация мол. доли
e	$5.412 \cdot 10^{-2}$	$\text{N}_2^+$	$6.040 \cdot 10^{-6}$	$\text{C}_2^+$	$1.480 \cdot 10^{-7}$
N	$4.888 \cdot 10^{-1}$	NH	$4.520 \cdot 10^{-6}$	$\text{H}_2^+$	$8.550 \cdot 10^{-8}$
H	$3.443 \cdot 10^{-1}$	$\text{H}_2$	$1.920 \cdot 10^{-6}$	CN-	$4.840 \cdot 10^{-10}$
C	$5.835 \cdot 10^{-2}$	NH+	$1.230 \cdot 10^{-6}$	HCN	$9.730 \cdot 10^{-11}$
$\text{C}^+$	$2.984 \cdot 10^{-2}$	CN+	$8.270 \cdot 10^{-7}$	$\text{C}_2^-$	$9.810 \cdot 10^{-12}$
$\text{N}^+$	$1.573 \cdot 10^{-2}$	H-	$5.320 \cdot 10^{-7}$	$\text{C}_2\text{H}$	$3.810 \cdot 10^{-12}$
$\text{H}^+$	$8.538 \cdot 10^{-3}$	CH	$4.310 \cdot 10^{-7}$	$\text{H}_3^+$	$4.620 \cdot 10^{-13}$
$\text{N}_2$	$3.220 \cdot 10^{-4}$	CH+	$4.150 \cdot 10^{-7}$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$1.790 \cdot 10^{-17}$
CN	$1.320 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2$	$2.690 \cdot 10^{-7}$		



**Рис. 13** Эволюция состава смеси по оси при минимальном (а) и максимальном (б) давлениях.

Химический кинетический анализ процесса конверсии метана в азотной плазме, генерируемой плазмотроном постоянного тока показал важную роль реакций с участием частиц  $\text{C}$  и  $\text{C}_2$  с  $\text{N}_2$  и  $\text{N}$ . Присутствие молекулярного азота и метана приводит к быстрому образованию  $\text{CN}$  и  $\text{C}_2$  при высокой температуре  $\sim 9500$  К, а концентрация атомов  $\text{N}$  и  $\text{C}$  уменьшается на несколько порядков. Высокая концентрация  $\text{CN}$  и низкая концентрация атомов  $\text{N}$  подтверждаются спектрами

излучения, полученными в эксперименте. Это отличает эти результаты от результатов, полученных в других исследованиях со смесями без азота, содержащими инертный газ, или в работах с низкотемпературными условиями, где были получены высокие концентрации C и N.

Таким образом, были идентифицированы основные реакции, определяющие кинетику HCN и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. В зависимости от температуры варьируется вклад этих реакций в образование компонентов HCN и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Список реакций для нейтральных компонентов дополнен ионно-молекулярными и ион-электронными реакциями, составленными из различных литературных источников. Эти реакции важны в начальное время, приводя к увеличению концентрации ряда компонентов.

Исследования влияния давления на состав компонентов не выявили немонотонности состава продуктов конверсии смеси N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в газовой фазе в зависимости от давления

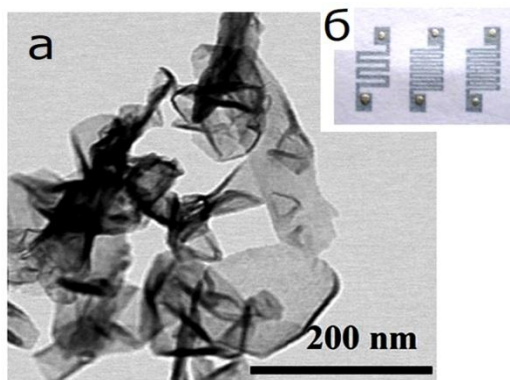
Для эффективного решения большого числа проблем в различных высокотехнологичных отраслях, таких как электроника (наноэлектроника), малая энергетика, авиакосмическая и оборонная промышленность, машиностроение применяются композиционные материалы. По сравнению с металлическими материалами композиты обладают комплексом уникальных свойств и имеют ряд преимуществ при высоких температурах, механических нагрузках, коррозионной, эрозивной, химической стойкости, электро- и теплопроводности. В главе 8 приведены данные по применению синтезированных в плазменных струях углеродных наноструктур (УНС) в составе чернил для 2D печати резистивных элементов гибкой электроники, электродов суперконденсатора, газодиффузионных воздушных катодов топливного элемента и высокотемпературной керамики. Продемонстрирована совместимость свойств, синтезированных углеродных наноструктур, с современными технологиями композитов.

Для применения синтезированных материалов в рассматриваемых технологиях использовались суспензии на их основе. Для создания конкретных суспензий проведены исследования по воздействию ультразвука на различные спирты, смешанные с графеном, УНТ и УНВ, и измерению размеров агрегатов из графеновых структур в дисперсионной среде.

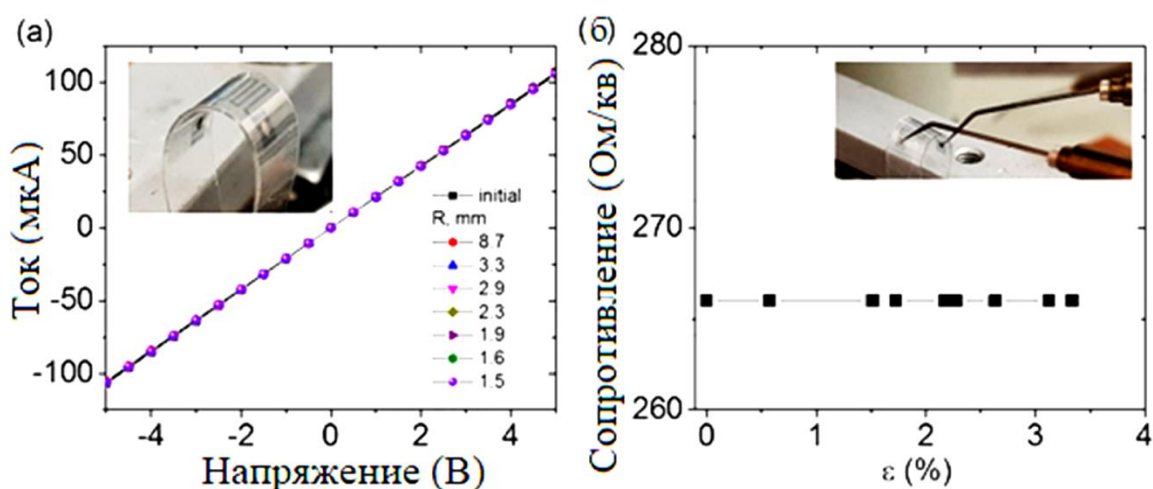
В разделе 8.1 приведены результаты исследования размеров графеновых частиц в жидкости методом динамического рассеяния света (DLS). Было показано, что синтезированные при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме частицы наиболее однородны по размерам и образуют агрегаты меньших размеров, чем в аргоне.

В разделе 8.2 впервые показана возможность применения синтезированных в плазме мультиграфена (рис.14а) для создания резистивных элементов гибкой электроники. Исследования показали (раздел 8.2.1), что для создания суспензии для печати может использоваться мультиграфен, синтезированный в плазме гелия, так как синтезированные в аргоне более крупные частицы, обладают значительно меньшей подвижностью носителей заряда.

Для создания гладких слоев к суспензии был добавлен проводящий полимер PEDOT: PSS. Полученными чернилами напечатаны три резистивных элемента, отличающиеся толщиной дорожек (рис.14 б). Подвижность носителей заряда в напечатанных пленках составила  $\mu = 6 - 90 \text{ cm}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , которая соответствует пленкам из монослойного графена [23].



**Рис. 14** (а) Изображение мультиграфена, синтезированного в гелии. (б) Три типа резисторов, напечатанных из чернил на основе мультиграфена.



**Рис. 15** (а) Вольт-амперные характеристики напечатанных на PET структур из композита С-Не: PEDOT: PSS (40 напечатанных слоев), измеренные при заданном радиусе изгиба структуры (1.5-8.7 мм). (б) Сопротивление структуры в зависимости от деформации растяжения. Вкладыши - фотографии деформируемой напечатанной на полимере (ПЭТ) пленки.

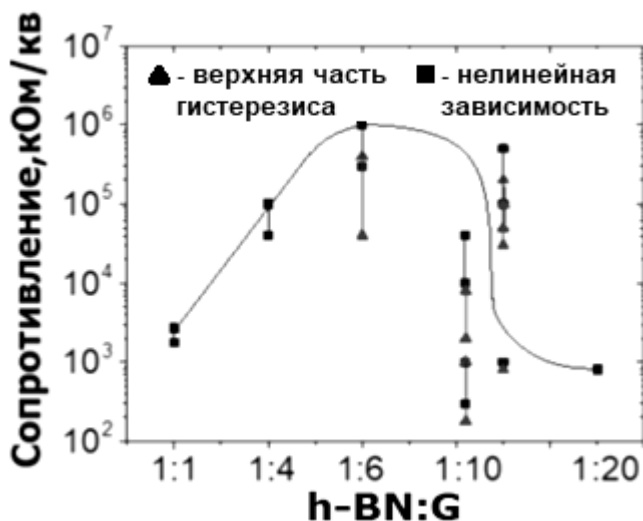
Деформация напечатанных пленок при изгибе подложки до 1,5 мм и растяжении на  $\sim 3\%$  не повлияли на их сопротивление (рис.15).

В целом, пленочные элементы, созданные из суспензии мультиграфена, синтезированного при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелии, превосходят по свойствам напечатанные слои на основе химически расслоенного графита.

В разделе 8.2.2 впервые продемонстрирована возможность создания гетероструктуры с эффектом памяти с использованием графена (G) и гексагонального нитрида бора (h-BN),

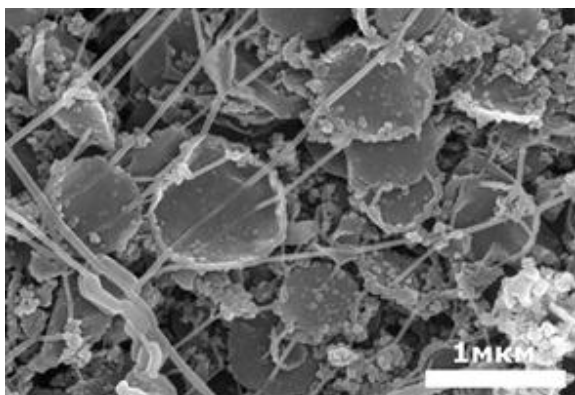


синтезированных с помощью плазменных струй. h-BN был получен при пиролизе порошка гексагонального нитрида бора в гелии при 710 Торр. Исследование электрических свойств композитных пленок h-BN:G показало, что их вольт-амперные характеристики нелинейны, а сопротивление созданных слоев проходит через максимум (рис.16).

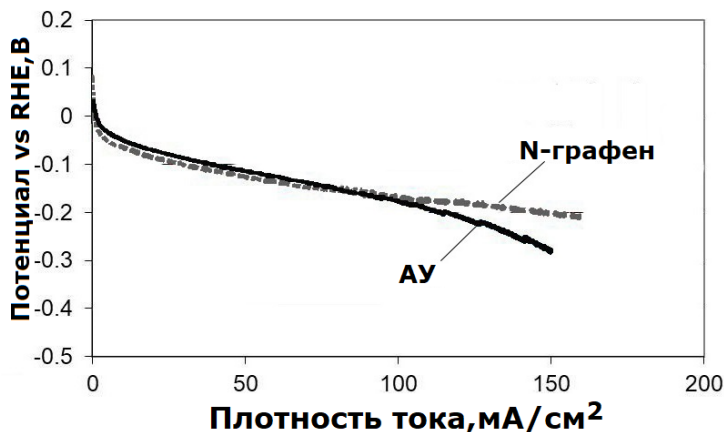


**Рис. 16** Сопротивление композита в зависимости от соотношения BN: G в суспензии.

Различные углеродсодержащие материалы демонстрируют разную эффективность при их использовании в качестве катализаторов электровосстановления кислорода. Для интенсификации процессов при создании недорогих топливных элементов (ТЭ) активный слой катода гидрофобизируется фторопластом, по поверхности агломератов из этого материала воздух диффундирует к зоне реакции. В настоящее время разработка газодиффузионных электродов, обладающих большим ресурсом работы, является актуальным направлением исследований. В разделе 8.3 представлены результаты исследования свойств впервые полученного гидрофобизированного газодиффузионного слоя на основе N-графена, синтезированного в плазме в один этап, (рис.17) в сравнении с газодиффузионным слоем из активированного угля. Согласно



**Рис. 17** Изображение (Растровый микроскоп) композита N-графен-фторопласт.



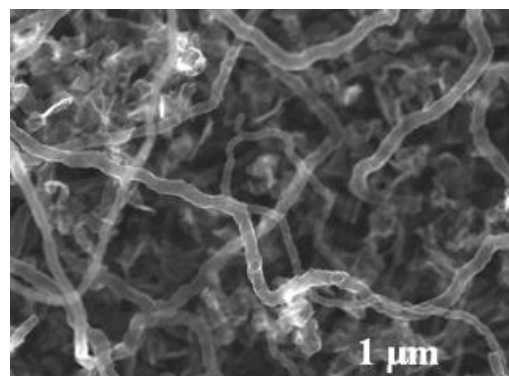
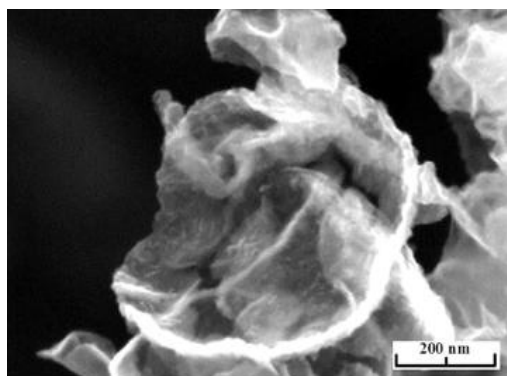
**Рис. 18** Поляризационные кривые (I-V) с двумя типами катализаторов N-графен-фторопласт и активированный

уголь (АУ) – фторопласт.

рис.17 сформированный гидрофобизированный газодиффузионный слой представляет собой совокупность графеновых хлопьев, собранных сеткой из фторпластовых волокон.

Критерием оценки стабильности работы газодиффузионных электродов в процессе электролиза является наклон поляризационных кривых. Чем более пологие линии, тем выше активность слоя. Активность воздушного катода со слоем из N-графена оказалась выше, наклон более пологий, чем катода с газодиффузионным слоем из активированного угля (рис.18).

В разделе 8.4 показана перспективность использования синтезированных углеродных нанотрубок и графена (рис.19 и 20) в составе электродов для улучшения электрических характеристик суперконденсатора. По сравнению с примененными УНТ и УНТ под брендом TUBALL (OCSiAl), графеновые хлопья при введении 0.05 % обеспечивают значительное снижение сопротивления на разряде (100 Ом) (табл.5).



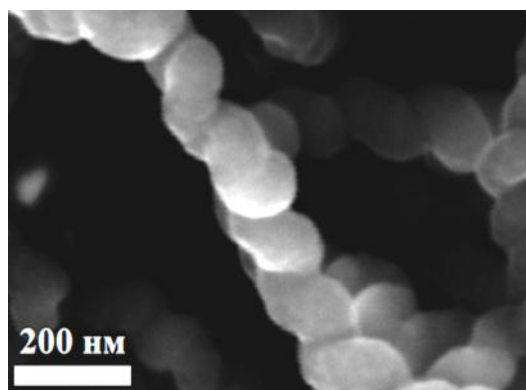
**Рис. 19** Графен, синтезированный в гелии, добавленный в электродную массу в количестве 0.06 г 0.05 масс % раствора . **Рис. 20** УНТ, синтезированные в гелии, добавленные в электродную массу в количестве 6 г 0.004 масс % раствора.

**Таблица 5** Электрохимические характеристики суперконденсатора с электродами на основе углеродных наноструктур, синтезированных в плазменных струях, в сравнении с промышленными.

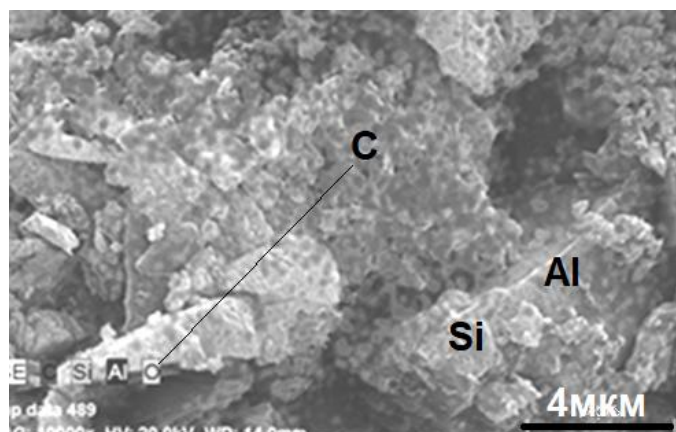
Материал для электрода	Удельная Емкость, Ф/г	Сопротивление на заряде, Ом	Удельная энергоёмкость Вт ·ч/л	КПД E, %
УНТ	<b>125.9</b>	183	13.43	
	127.35		17.13	
				92.7
Графен	<b>132.1</b>	<b>100</b>	15.66	
	130.76		17.68	
				94.5

УНТ марки Tuball (компания OCSiAl)	132.44	180	15.28	
	131.09		18.52	
				96.7

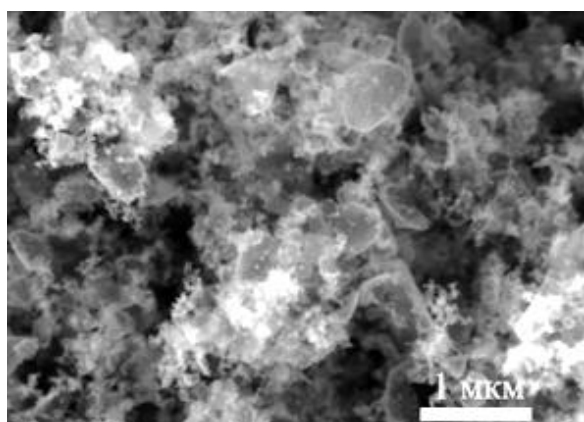
Впервые повышено сопротивление разрушению при приложении ударных нагрузок реакционно-связанного карбид-кремния, применяемого в машиностроении (торцовые уплотнения, подшипники скольжения), ракетостроении (сопла), оборонной промышленности (бронезилет, каска). В разделе 8.5 показано, что введение углеродных нановолокон в виде жгутов (рис. 21) в составе суспензии в шихту карбид – кремниевой керамики позволяет их равномерно распределить в межзеренном пространстве (рис. 22), После реакционного спекания шихты было обнаружено, что при добавке УНВ в количестве 0,01 до 0,5 % увеличивается предел прочности керамики при статическом изгибе от 290 до 345 МПа.



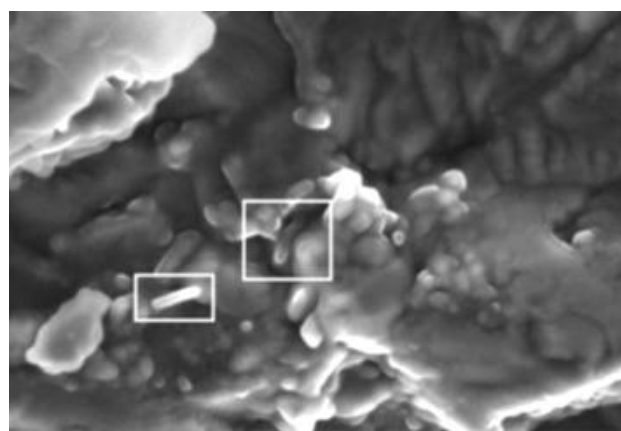
**Рис. 20** СЭМ изображение УНВ, синтезированных при пиролизе ацетилена в плазме геля..



**Рис. 21** Картограмма распределения элементов на поверхности на примере образца ОТМ-927 +1% УНВ.



**Рис. 22** СЭМ изображение (Сканирующий электронный микроскоп) гидрированного графена



**Рис. 23** РЭМ изображение (Растровый электронный микроскоп) скола композита на основе кубического нитрида бора

Впервые применен в качестве конструкционного модификатора гидрированный графен для улучшения свойств керамики на основе кубического нитрида бора, используемого для режущего инструмента.

В разделе 8.6 впервые продемонстрировано, что введение гидрированного графена (рис.22) в количестве 0.5 об. % в керамоматричный композит на основе кубического нитрида бора повышается прочность керамики на изгиб на 5 % за счет образования УНТ в плотной структуре (рис.23) (Таблица 6).

**Таблица 6** Влияние содержания гидрированного графена на физико-механические свойства керамики на основе кубического нитрида бора

Содержание углеродных наноструктур, об.%	Кажущ. плотность, г/см	Открытая пористость, %	Средний предел прочности, МПа
0	3.47-3.50	0.5 – 1.5	750-800 [24]
0.05	3.491	0.631	730
<b>0.5</b>	<b>3.495</b>	<b>0.892</b>	<b>820</b>
1.0	3.435	1.535	730

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создана уникальная установка для селективного синтеза углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока с расширяющимся анодным каналом и мощностью до 40 кВт. Определены устойчивые режимы работы плазмотрона при варьировании давления в интервале 77-710 Торр, геометрии проточного тракта, рода и расхода плазмообразующего газа, расхода прекурсора углерода в различном агрегатном состоянии (сажа, пропан, бутан, метан, ацетилен, этанол).

2. Измерены спектральные характеристики плазменных струй гелия, аргона и азота атмосферного давления с добавками пропана, бутана, метана, ацетилена и этанола в интервале 220 - 1000 нм на длине 20 мм от края сопла анода. Определена концентрация электронов по уширению линий водорода. Установлены значения колебательной и вращательной температур молекул  $C_2$  (для  $He/C_2H_2$   $T_V = T_R \cong 5000$  К). Найдены температуры электронов в осевой области струи из линий С II и температуры электронов в пограничной зоне по линиям С I.

3. Для термодинамического анализа профиля температур и скоростей в плазмохимическом реакторе экспериментальной установки в зависимости от параметров синтеза углеродных наноструктур предложена модель реактора. Установлено влияние геометрии проточного (конического и цилиндрического) тракта на состав газовой фазы. Получен начальный состав

газовой фазы для кинетического анализа процессов конверсии углеводородов в плазменных струях плазмотрона постоянного тока.

Исследованы кинетические закономерности превращения метана в азоте и пропан-бутановой смеси в плазменных струях гелия. Предложен механизм образования газовых предшественников. Было показано, что реакции с участием  $C_2H$  в области температур 2500 - 3500 К приводят к образованию перенасыщенного пара  $C_2$ , из которого выпадает твердый осадок.

4. Газохроматографическим анализом определен состав отработанных плазмотроном газов на выходе из реактора. Показано, что при конверсии углеводородов в плазменных струях гелия и аргона, генерируемых плазмотроном постоянного тока, в составе газа практически отсутствуют тяжелые углеводороды. Поэтому они не были включены в схему реакций, что усложнило бы кинетический расчет и анализ ведущих реакций.

5. Синтезированы углеродные нанотрубки при пиролизе сажи при давлении 500 Торр в плазменных струях гелия с использованием катализатора. Найдено оптимальное соотношение компонентов катализатора из Ni, Co и  $Y_2O_3$ , при котором получен максимальный выход (13 мас. %) многостенных цилиндрических наноструктур в сажевом осадке. Изучена их морфология.

Синтезированы нитевидные многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) без использования катализаторов при давлении 100 -710 Торр. Синтез проведен при конверсии углеводородов в плазменных струях гелия, аргона и азота. Установлено, что совокупность МУНТ образует мезопоры с удельной поверхностью  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . В зависимости от условий проведения процесса диаметр МУНТ составляет 20 – 50 нм при длине  $\sim 1 - 10 \text{ мкм}$ .

Показано, что полученные многостенные углеродные нанотрубки в присутствии катализатора более термически устойчивы, чем синтезированные без катализатора.

6. Впервые синтезирован многослойный графен при конверсии углеводородов и этанола в струях гелия, аргона и азота при давлении 100-710 Торр. Определена морфология и геометрия графеновых материалов. Латеральный размер графеновых хлопьев с числом слоев от 1 до 15 составляет 20-2000 нм в зависимости от условий. Установлена их максимальная степень чистоты. Показано, что синтезированные в струях наноструктуры содержат 98 масс % связанного углерода. Установлена максимальная скорость синтеза ( $50 \text{ г/ч}$ ) при конверсии пропан-бутановой смеси в струях гелия при давлении 500 Торр. Определена максимальная степень превращения углерода в твердый продукт (10 %). Найдена корреляция между удельной поверхностью графеновых материалов и условиями синтеза. Установлено, что совокупность графеновых хлопьев образует мезопористую структуру.

7. Обнаружены условия для легирования атомами азота многослойного графена в процессе его синтеза при конверсии углеводородов в плазменных струях азота. Определены типы связей C-N в

N- графене. Установлено, что максимальное содержание азота составляет 8 ат % преимущественно в пиридиновой конфигурации.

Впервые получен гидрированный графен с образованием графана при конверсии пропан-бутановой смеси, метана или ацетилена в плазменных струях аргона и гелия. Определены структурно-морфологические свойства синтезированных материалов. Установлены условия, при которых достигается максимальное отношение C : H равное 4 : 1.

Найдены условия для синтеза модифицированного графена кислородсодержащими группами при разложении этанола при давлении 350-710 Торр в гелии, аргоне и азоте. Определены химический состав и свойства синтезированных материалов.

Впервые показано, что присутствие атомов водорода, азота или кислорода в структуре многослойного графена повышает его термическую устойчивость.

8. Впервые получен нанокompозит медь / графен при конверсии углеводородов в плазменных струях азота и гелия. Обнаружено, что в результате предельной эрозии анода наибольшее содержание меди в нанокompозите, достигается при добавке ацетилена в плазму азота.

9. Исследован синтез углеродных нановолокон при пиролизе сажи в плазме гелия при 500 Торр в присутствии металлического катализатора. Установлено соотношение сажи и железа, при котором образуются углеродные нановолокна диаметром до 50 нм.

Впервые синтезированы углеродные нановолокна без использования катализатора при разложении углеводородов и этанола в струях гелия и аргона. Установлена зависимость структурно-морфологических свойств углеродных нановолокон от состава плазмы и давления. Показано, что углеродные волокна диаметром до 20 нм формируются при 350 Торр при конверсии ацетилена и пропан-бутановой смеси. При разложении этанола в струе аргона при давлении 710 Торр образуются волокна диаметром 5 мкм.

Установлено, что процесс окисления синтезированных углеродных нановолокон протекает таким же образом, как и для углеродных нанотрубок.

Впервые синтезированы онионы с удельной поверхностью их совокупности  $710 \text{ м}^2/\text{г}$  с помощью плазмотрона постоянного тока.

10. Впервые модифицирована керамика углеродными нановолокнами в виде жгутов и гидрированным графеном. Определено оптимальное содержание углеродных нановолокон (0.5 мас. %) и разработан способ их распределения в объеме реакционно связыванной карбид-кремниевой керамики, что обеспечило повышение прочности керамики при поперечном изгибе с 290 до 345 МПа. Установлено оптимальное содержание гидрированного графена (0.5 об. %) в керамике на основе кубического нитрида бора, синтезированной спеканием с термобарическим воздействием, повышающее средний предел прочности алмазоподобной керамики на 5%.

11. Для улучшения характеристик суперконденсатора в составе электродной массы были использованы синтезированные в плазменных струях гелия углеродные нанотрубки и мультиграфен. Введение графена в количестве 0.05 масс% снизило сопротивление СК по сравнению с промышленно выпускаемыми УНТ торговой марки TUBALL(OCSiAl) в 1.82 раз.

Для повышения эффективности гидрофобизированного газодиффузионного слоя катода топливного элемента был применен N- графен. В отличие от газодиффузионного слоя из активированного угля применение N- графена улучшило диффузию реагентов: бестоковый потенциал катода на 50 мВ положительней, чем у катода со слоем из угля. Впервые получено СЭМ изображение гидрофобизированного газодиффузионного слоя из N-графена.

12. Определены свойства мультиграфена для создания 2D печатью резистивных элементов гибкой электроники на бумажном и полимерном носителе. Графен, синтезированный при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме, обладает большей подвижностью электронов, чем графен, синтезированный в плазме аргона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Upadhyay K.K., Bundaleska N., Abrashev M., Bundaleski N., Teodoro O., Fonseca I., de Ferro A., Silva R.P., Tatarova E., Montemor M.F. Free-standing N-Graphene as conductive matrix for Ni (OH)<sub>2</sub> based supercapacitive electrodes // *Electrochimica Acta*. 2020. V. 334. 135592.
2. Dias A., Bundaleska N., Felizardo E., Tsyganov D., Almeida A., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Abrashev M., Strunskus Th., Santhosh N.M., Cvelbar U., Zavašnik J., Montemor M.F., Almeida M.M., Carvalho P.A., Kissovski J., Alves L.L., Tatarova E. // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V.430. 133153.
3. Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.В., Колесова О.И., Стесик Л.Н. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // *Кинетика и катализ*. 2000, N.4.№1. С.102–111.
4. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. – М: Издательство «Химия»,1972. 136 С.
5. Исакаев Э.Х. Разработка генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения. Дисс. докт. техн. наук. М.: ОИВТ РАН, 2002. 84 С.
6. Методы исследования плазмы. Под ред. В. Лохте-Хольтгревена, -М.: Мир, 1971. 552 С.
7. Filimonova E.A. Discharge effect on the negative temperature coefficient behaviour and multistage ignition in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-air mixture // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. 015201 (16pp).
8. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х. Моделирование конверсии этилена, инициируемой стримерной короной в потоке воздуха // *Физика плазмы*. 2001. Т.27. №8. С.750–756.
9. Novoselov K.S., Jiang D., Booth T., Khotkevich V.V., Morozov S.M., Geim A.K. Two-

dimensional atomic crystals // Proc. Nat. Acad. Sci. 2005. V. 102, № 30. P. 10451.

10. Shao Y., Zhang S., Engelhard M. H., Li G., Shao G., Wang Y, Liu J., Aksay I.A., Lin Y. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications // Journal of Materials Chemistry, 2010. V. 20(35). P. 7491.

11. Morse J.R., Zugell D.A., Patterson E., Baldwin J.W., Willauer H.D. Hydrogenated graphene: Important material properties regarding its application for hydrogen storage // Journal of Power Sources. 2021. V. 494. 229734.

12. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // Science. 2009. V. 323, Issue 5914. P. 610–613.

13. Hidalgo-Manrique P., Lei X., Xu R., Zhou M., Kinloch I.A., Young R.J. Copper/graphene composites: a review // Mater Sci. 2019. V. 54. P.12236–12289.

14. Пархоменко В.Д., Полак Л.С., Сорока П.И., Цыбулев П.Н., Мельников Б.И., Гуськов А.Ф. Процессы и аппараты плазмохимической технологии. – Киев: Виша школа, 1979. С. 256 .

15. Shavelkina M. B., Ivanov P. P., Bocharov A. N., Amirov R. Kh. 1D modeling of the equilibrium plasma flow in the scope of direct current plasma torch assisted graphene synthesis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 52. Issue 49. 495202.

16. Bundaleska N., Tsyganov D., Dias A., Felizardo E., Henriques J., Dias F.M., Abrashev M., Kissovski J., Tatarova E. Microwave plasma enabled synthesis of free standing carbon nanostructures at atmospheric pressure conditions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. 13810.

17. Kundrapu M., Keidar M. Numerical simulation of carbon arc discharge for nanoparticle synthesis // Physics of Plasmas. 2012. V. 19. 073510.

18. Meunier J.-L., Mendoza-Gonzalez N.-Y., Pristavita R., Binny D., Berk D. Two-Dimensional Geometry Control of Graphene Nanoflakes Produced by Thermal Plasma for Catalyst Applications // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. P. 505–521.

19. Snirer M., Kudrle V., Toman J., Jasek O., Jurmanova J. Structure of microwave plasma-torch discharge during graphene synthesis from ethanol // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. 065020.

20. Физические величины: Справочник под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. Издательство: М.: Энергоатомиздат, 1991. С.1232.

21. Whittaker A.G. Controversial carbon solid-liquid-vapor triple point // Nature. 1978. V. 276. P. 695–6.

22. Sheindlin M.A., Senchenko V.N. Experimental-determination of thermodynamic properties of graphite near its melting point. Doklady Akademii Nauk SSSR. 1988. T. 298. 1383–6 (in Russian)

23. Palla P., Uppu G.R., Ethiraj A.S., Raina J.P. Bandgap engineered graphene and hexagonal boron nitride for resonant tunnelling diode // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. P.1441–1451.



24. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1988. С. 528.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:**

1. Antonova I.V., M.B. Shavelkina, Poteryaev D.A., Nebogatikova N.A., Ivanov A.I., Soots R.A., Katarzhis V.A. Graphene / hexagonal boron nitride composite nanoparticles for 2D printing technologies // *Nanomaterials*. 2022. V.12. P.1703.

2. Shavelkina M.B. Ivanov P.P., Amirov R.Kh., Bocharov A.N. Effect of the precursor aggregate state on the synthesis of CNTs in a DC plasma jet // *Diam. Relat. Mater.* 2022. V.123. 108844.

3. Antonova I.V., Shavelkina M.B., Poteryaev D.A., Nebogatikova N.A., Ivanov A.I., Soots R.A., Gutakovskii A.K., Kurkina I.I., Volodin V.A., Katarzhis V.A., Ivanov P.P., Bocharov A. N. Graphene / hexagonal boron nitride composite nanoparticles for 2D printing technologies // *Adv. Eng. Mat.* 2021. V. 24. 2100917.

4. Shavelkina M.B. Ivanov P.P., Bocharov A.N., Amirov R.Kh. Numerical and experimental study of the multichannel nature of the synthesis of carbon nanostructures in DC plasma jets // *Plasma Chem Plasma P.* 2021. V. 41. P. 171 – 189.

5. Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Амиров Р.Х., Бочаров А.Н. Многоканальность синтеза углеродных наноструктур в низкотемпературной плазме // *Физика плазмы*. 2021. Т. 47. № 10. С. 928 – 934.

6. Kavyrshin D.I., Shavelkina M.B., Chinnov V.F., Miazin A.S, Spectral study of argon-methane mixture plasma jet generated by a DC plasmatron// *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2100 (1). 012018.

7. Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Amirov R. Kh., Bocharov A. N., Drachev A. I., Shavelkin M. A. Plasma Pyrolysis of Ethanol for the Production of Carbon Nanostructures // *High Energy Chemistry*. 2021. V. 55. № 6. P. 531–536.

8. Antonova I.V., Shavelkina M.B., Ivanov A.I., Soots R.A., Ivanov P.P., Bocharov A.N. Graphene Flakes for Electronic Applications: DC Plasma Jet-Assisted Synthesis // *Nanomaterials*. 2020. V.10. P. 2050.

9. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Кавыршин Д.И., Чиннов В.Ф. Спектроскопическое исследование плазменной струи гелия с добавками углеводов // *ТВТ*. 2020. Т. 58. № 3. С. 327 – 335.

10. Шавелкина, М.Б., Иванов П. П., Амиров Р.Х., Бочаров А.Н. Влияние профиля температур на состав конденсированного углерода в плазменной струе // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. № 4. С. 623–630.
11. Shavelkina M., Ivanov P., Bocharov A., Amirov R. Distinctive features of graphene synthesized in a plasma jet created by a DC plasma torch // J. Materials. 2020. V. 13. P. 1728–18.
12. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh. Effect of helium/propane-butane atmosphere on the synthesis of graphene in plasma jet system // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29, № 2; doi: 10.1088/1361-6595/ab61e3.
13. Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Бочаров А.Н., Амиров Р.Х. Исследование влияния состава плазмообразующего газа на свойства графена // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 411–414.
14. Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N. Simulation of the equilibrium flow of plasma with the addition of hydrocarbons in the scope of graphene synthesis using a DC plasma torch // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V.1698. 012035.
15. Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N., Amirov R.Kh. 1D modeling of the equilibrium plasma flow in the scope of direct current plasma torch assisted graphene synthesis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 52, Issue 49. 495202.
16. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Тюфтяев А.С., Драчев А.И., Бородина Т.И. Ассистированный плазмой синтез нанокompозита графен/ медь // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 5. С. 380–384.
17. Shavelkina M., Amirov R. Direct synthesis of hydrogenated graphene via hydrocarbon decomposition in plasmas // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 1. P. 102–106.
18. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Kiselev V.I., Katarzhis V.A. Production of carbon nanofibers by plasma jet of helium and hydrocarbons // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1238. 012046.
19. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Kavyrshin D.I., Yusupov, D.I. Plasma jet-assisted synthesis of graphene using a DC plasma torch // Plasma Physics Reports. 2019. V. 45. N. 2. P. 1080-1086.
20. Shavelkina M.B., Kleimenov B.V., Zhuk A.Z., Ilyichev M.V. Gas diffusion layers based on graphene flakes doped with nitrogen // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1281. 012072.
21. Shavelkina M., Shkolnikov E., Kochanova S., Sidorova E. Plasma-chemical synthesis of carbon nanotubes and graphene with mesoporous architecture for energy applications // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 693. 012032.
22. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh. Methane/nitrogen plasma-assisted synthesis of graphene and carbon nanotubes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. Issue 29. 294005.

23. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Шаталова Т.Б., Катаржис В.А. Синтез углеродных волокон при разложении ацетилена и пропан-бутановой смеси в струе плазмы // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 22. С. 42–47.
24. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Шаталова Т.Б. Синтез гидрированного графена при конверсии ацетилена в струе плазмы гелия // Химия высоких энергий. 2018. Т. 59. № 4. С. 326–330.
25. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Алиханов Н.–Р., Вахитов И.Р., Шаталова Т.Б. Непрерывный синтез гидрированных графенов при использовании термической плазмы // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 4. С. 807–813.
26. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Bilera I.V. Formation of carbon nanostructures by the plasma jets: synthesis, characterization, application // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 25956–25961.
27. Shavelkina M.B., Naumkin A.V., Fedyushin N.A., Pereyaslvtsev A.Y. Plasma engineering of graphene flakes and their features // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2041. 020023.
28. Шавелкина М.Б., Билера И.В., Очкань А.Л., Бородина Т.И., Ильичев М.В., Шаталова Т.Б., Колобылина Н.Н. Исследование влияния состава газовой фазы на свойства углеродных наноструктур при их синтезе в объеме плазменной струи // Вестник ДГУ: Естественные науки. 2018. Т. 3. С. 7 – 16.
29. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Richagov A.Y., Shatalova T.B. Electrochemical behavior of the graphene materials synthesized in low temperature plasma // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 789. 012052.
30. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Shatalova T.B. The effect of reactor geometry on the synthesis of graphene materials in plasma jets // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 857. 012040.
31. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Kanashenko S.L., Naumkin A.V., Vahitov I.R., Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Tagirov L.R. One-step synthesis of N-doped graphene in a plasma jet reactor // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 927. 012054.
32. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Katarzhis V.A., Kiselev V.I. Application of low-temperature plasma for the synthesis of hydrogenated graphene (graphane) // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 941. 012042.
33. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Воробьева Н.А., Катаржис В.А. Влияние материала подложек на структуру углеродных наноматериалов при синтезе в плазмоструйном реакторе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016, V. 8. P. 75–81.
34. Amirov R. Kh., Iskhakov M. E., Shavelkina M. B. Synthesis of high-purity multilayer graphene using plasma jet // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2016. V. 7. Issue 1. P. 60 – 64.
35. Shavelkina M.B., Amirov R. Kh., Kelina I. Yu., Golubeva N. A. Preparation and properties of a composite SiC with addition of multi-walled carbon nanotubes synthesized in the plasma jet // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 774. 012189.

36. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Бородин Т.И., Киселев В.И., Шаталова Т.Б., Рабаданов К.С. Образование наноструктур в результате гомогенной нуклеации углерода, получаемого в термической плазме при атмосферном давлении // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2016. Т. 59. №. 8. С. 27–33.

37. Акопов Ф.А., Андрианов М.А., Амиров Р.Х., Бородин Т.И., Боровкова Л.Б., Вальяно Г.Е., Долгобородов А.Ю., Ткаченко В.В., Шавелкина М.Б. Композиционная керамика на основе кубического нитрида бора и углеродных наноструктур // Новые огнеупоры. 2016. №.9. С. 39–43.

38. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Katarzhis V.A., Kiselev V.I. Application of DC plasma torche for synthesis of carbon nanostructured materials // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 748. 012021.

39. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шаталова Т.Б., Словоохотов Ю.Л. Синтез углеродных нанотрубок с использованием плазмотрона постоянного тока // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2015. Т. 58. №. 7. С. 23–28.

40. Amirov R. Kh., Atamanuk I.N., Vorobieva N.A., Isakaev E. Kh., Shavelkina M. B., Shkolnikov E.I. Synthesis of graphene-like materials by pyrolysis of hydrocarbons in thermal plasma and their properties // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 653. 012161.

41. Amirov R., Shavelkina M., Alihanov N., Shkolnikov E., Tyuftyaev A., Vorob'eva N Direct Synthesis of Porous Multilayer Graphene Materials Using Thermal Plasma at Low Pressure // J. Nanomaterials. 2015. V. 2015. P. 1– 6. ID 724508.

42. Amirov R.Kh., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. Synthesis of carbon nanotubes by high current divergent anode-channel plasma torch // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 550. 012023.

43. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Юсупов Д.И., Шаталова Т.Б., Эмиров Р.М. Плазмоструйный синтез углеродных наноструктур и устройство для его реализации // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.- матем. науки. 2014. Т. 156. С. 112–119.

44. Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. №. 3. С. 217–223.

#### **Патенты:**

45. Патент на изобретение № 2738818, Российская Федерация, МПК C01B 32/184, C01B 2204/20, B82B 3/0033, B82Y 40/00. Сухой синтез графена из жидких реагентов: № 2019129642: заявл. 20.09.2019: опубл. 17.12.2020 Бюл. № 35 / М. Б. Шавелкина, Р. Х. Амиров, М.В. Ильичев, Н.О. Спектор. С. 9 .

46. Патент на изобретение № 2717069, Российская Федерация, МПК C01B 32/184, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ прямого синтеза азотированных графеновых пластин: № 2019120091: заявл.

27.06.2019: опубл. 17.03.2020 Бюл. № 8/ М. Б. Шавелкина, Р. Х. Амиров, А.С. Тюфтяев, Н.О. Спектор. С. 9.

47. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018666404 17.12.2018 г. Программа управления установкой для синтеза углеродных наноматериалов на основе модуля ОВЕН «МВ110-8А» и измерительной платы Л-КАРД «L-780М» (УСУН) / В. М. Ильичев, В. И. Калинин М. Б. Шавелкина, Д. И. Юсупов.

48. Патент на полезную модель № 175915, Российская Федерация, МПК С01В 32/184. Устройство для гидрирования графена при его синтезе: № 2017130087/05: заявл. 25.08.2017: опубл. 22.12.2017 / В. М. Ильичев, М. Б. Шавелкина, Д. И. Юсупов. С. 9.

49. Патент на изобретение № 2571150, Российская Федерация. МПК С01В 31/02. Способ получения углеродных нанотрубок: № 2014102133/05: заявл. 24.01.2014: опубл. 20.12.2015 / Р. Х. Амиров, М. Э.-Х. Исакаев, М. Б. Шавелкина, В.И. Киселев. С. 7.

50. Патент на полезную модель № 155457, Российская Федерация, МПК С01В 31/00. Устройство для получения углеродных нанотрубок из сажи: № 2013158297/05 заявл. 27.12.2013: опубл. 15.10.2015 / Р. Х. Амиров, М. Э.-Х. Исакаев, М. Б. Шавелкина, В.А. Лещук, В. И. Киселев. С. 7.

51. Патент на изобретение № 2556926, Российская Федерация, МПК В82В 3/00. Способ непрерывного получения графенов: № 2014121846/05: заявл. 30.05.2014: опубл. 20.07.2015 / Р. Х. Амиров, М. Б. Шавелкина, В. И. Киселев, В. А. Катаржис, Д. И. Юсупов. С. 8.

**ШАВЕЛКИНА**

**Марина Борисовна**

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ  
ПЛАЗМОТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА**

Автореферат

---

Подписано в печать		Формат 60x84/16
Печать офсетная	Уч.-изд.л. 3,5	Усл.-печ.л. 3,25
Тираж 150 экз.	Заказ №	Бесплатно

---

ОИВТ РАН. 125414, Москва, Ижорская ул., 13 стр. 2