

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Шавелкиной Марины Борисовны на тему: «**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ ПЛАЗМОТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА**», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы.

Углеродные наноструктуры обладают рядом уникальных потребительских свойств, что обусловило большой интерес к их исследованию и, в частности к разработке методов целенаправленного получения наночастиц с заданной структурой. Сейчас уже известны многочисленные направления использования таких продуктов и новые направления открываются постоянно. Кроме потребительского подхода нужно отметить, что такие структуры являются крайне красивым и интересным объектом для исследования физики таких структур. В изучение проблемы получения углеродных наноструктур вовлечены специалисты из многих научных и прикладных организаций во всем мире. Одним из перспективных направлений получения углеродных структур является плазмохимический подход, который позволяет реализовывать процесс получения структур без применения катализаторов и в гомогенной среде. Несмотря на многочисленные исследования, механизм образования твердой фазы с заданной структурой в плазме остается не изученным. В этих задачах используются генераторы плазмы различного типа.

Для исследования автор выбрал плазмотрон постоянного тока с расширяющимся каналом анода. Автор диссертации поставил перед собой (и успешно решил) трудную задачу разработать подходы и научные основы получения различных углеродных структур в плазме такого разряда. Исследуются как параметры плазмы и свойства полученных углеродных материалов, так и некоторые аспекты их применения. Тема диссертационной работы, безусловно, актуальна.

### **Структура и содержание работы.**

Диссертация состоит из Введения, 8 глав, заключения, списка литературы (объем 312 стр.). Она содержит 68 таблиц, и 195 рисунков. Список литературы включает 513 наименований.

Во **Введении** сформулированы общие положения диссертации, такие, как актуальность работы, научная новизна, практическая значимость, цели исследования, задачи исследования, апробация работы, положения, выносимые на защиту, вклад автора в выполненные исследования.

**Первая глава** содержит детальный обзор состояния исследований в области синтеза наноструктур. Описаны результаты по получению углеродных нанотрубок, графена, легированного графена, луковичных структур разными методами, в том числе и в разных типах электрических разрядов. Рассмотрена структура полученных материалов и их применение, известные сведения о механизмах процессов в условиях получения наноматериалов. В результате анализа литературы обоснован выбор плазмотрона постоянного тока для реализации целей исследования - для масштабируемого синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов. Определены основные задачи и подходы, которые нужно реализовать для достижения целей исследования.

**Глава 2** содержит описание экспериментальной установки и методик исследования, как параметров плазмы, так и свойств полученных материалов. Подробно описан плазмотрон, вихревая рециркуляционная и вакуумная камеры, системы

охлаждения и вакууммирования, системы подачи твердых, газообразных жидких прекурсоров углерода. В качестве прекурсоров использовалась фуллереновая сажа, этанол,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ . В качестве плазмообразующих газов использовались: гелий, азот технический и особой чистоты, аргон чистый и технический марки. Подробно описана циклограмма работы на установке. Интервал рабочих давлений 100-710 Торр, рабочие токи 150-450 А, напряжение горения дуги 35-60 В, мощность плазмотрона 11-45 кВт. Приведены рабочие характеристики плазмотрона и определены оптимальные параметры процесса при получении наноструктур. Важно, что полученные характеристики плазмотрона позволяют получить высокие скорости синтеза, превышающие известные из литературы.

Для исследования параметров плазмы использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии и на основе анализа полученных спектров определялись различные температуры и плотность плазмы. Состав продуктов плазмохимических реакций определялся методом газовой хроматографии.

Математическое описание процессов проводилось на основе термодинамических расчетов и анализа кинетики газофазных реакций.

Поскольку целью является получение новых материалов, для анализа их характеристик использовался большой набор методов: санирующая электронная микроскопия, энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектры комбинационного рассеяния, термогравиметрия совместно с дифференциальной сканирующей калориметрией и анализом компонентов газовой фазы, рентгеноструктурный анализ, ИК спектрометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.

Использовались также методы исследования функциональных свойств полученных материалов.

В **Третьей главе** описаны результаты исследования параметров плазменных струй и анализ их состава на выходе из реактора. Глава содержит много данных о параметрах плазмы.

В основе определения параметров лежит эмиссионная спектроскопия. Измерения проводились в плазменной струе на расстояниях до 20 мм от анода. Определялся состав излучающих частиц в плазме в разных плазмообразующих газах (гелий, аргон, азот) с различными газовыми прекурсорами углерода ( $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ , этанол). Спектры излучения содержат излучение атомов (в основном) и ионов, а также молекулярные полосы  $C_2$  и  $CN$ .

По распределению интенсивностей излучения атомарных линий с различными энергиями возбуждения определялась температура электронов в предположении больцмановского распределения. Температура электронов находится в диапазоне 7-15 кК.

Концентрация электронов определялась по штарковскому уширению некоторых атомарных линий и находилась в диапазоне  $(1-4) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Определялись вращательная и колебательная температуры  $C_2$  и  $CN$ . Колебательная и вращательная температуры были равны и равны 5 кК.

Определенная по энерговкладу температура газа на оси равнялась 15-17 кК. Удельная мощность порядка  $10^4 \text{ Вт/см}$ .

Хроматографический анализ продуктов конверсии углеводородов в плазме гелия и аргона показал, что он типичен для плазмохимической конверсии легких углеводородов в ацетилен.

Следующие главы 4-6, на наш взгляд, являются главными и посвящены феноменологическому описанию результатов, связанных с решением основной задачи

диссертации, а именно, синтезу наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока. Они содержат детальную чрезвычайно полезную технологическую информацию об условиях селективного получения различных углеродных наноструктур в исследованном разряде совместно с изучением их свойств при привлечении большого количества экспериментальных методов исследования полученных материалов. Автор старался изучить влияние широкого спектра разрядных условий (регулируются внешние характеристики разряда) и состава газа на эффективность получения материалов и старался привлечь все доступные методы для их изучения их свойств. Эти главы содержат огромное количество результатов, так, что в рамках ограниченного объема отзыва невозможно представить их подробный анализ. Поэтому далее мы ограничимся перечислением наиболее важных, на наш взгляд, результатов этих глав.

В четвертой главе представлены результаты по селективному синтезу и исследованию углеродных нанотрубок при пиролизе сажи, углеводородов и этанола. Исследования велись в интервале давлений 150-710 Торр при использовании аргона при мощности 21 – 26 кВт, при использовании гелия при мощности 28 – 35 кВт и при использовании азота при мощности 30 – 35 кВт.

Исследования по получению многостенных нанотрубок в саже велись в присутствии катализатора (Ni-Co-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), найден оптимальный состав катализатора и соотношение доли катализатора в саже. Показано, что плазмообразующий газ влияет на диаметр нанотрубок, а в структуре трубок содержатся металлы из катализатора.

При использовании углеводородов получены углеродные нанотрубки с закрытыми и открытыми концами. В случае азота формируются азотсодержащие нанотрубки. В случае этанола трубки имеют закрытые концы.

В Главе 5 рассмотрен синтез многослойного графена при мощности плазмотрона 16-41 кВт и давлениях 77-730 Торр. В качестве плазмообразующего газа использовались: гелий (расход 0.45-2.0 г/с), аргон (расход 2.0-3.75 г/с) и азот (расход 1.2-2.0 г/с). Найденны оптимальные условия для высокого выхода мультиграфена - 50 г/ч., которое достигается при пиролизе пропан-бутановой смеси в плазме гелия при соотношении газов в потоке 1:10 и давлении 500 Торр. Структурные особенности полученного мультиграфена зависят от рода плазмообразующего газа, соотношения C : H в составе углеводорода, расхода газовых компонентов и давления. Полученный графен имеет пористую структуру. Найденны условия получения модифицированного графена, содержащего медь, водород, кислород, азот. Последний повышает предел термической стабильности.

Важным прикладным выводом является то, имеется возможность управлять свойствами мультиграфена при синтезе в плазменных струях плазмотрона постоянного тока для конкретных применений.

В Главе 6 рассмотрены вопросы получения углеродных нановолокон и структур типа луковицы. Проведен каталитический и бескаталитический синтез углеродных нановолокон в плазменных струях гелия и аргона при давлениях 150-710 Торр. При использовании технического углерода в качестве прекурсора. Установлено оптимальное соотношение между техническим углеродом и катализатором для достижения максимального выхода нановолокон. При исследовании осаждения на подложки показано, что морфология волокон зависит от расстояния подложки от выходного сопла анода. Без катализатора на морфологию влияет состав газа и давление. При пиролизе ацетилена и пропан-бутановой смеси синтезированы луковичные формы углерода. В составе полученных углеродных нановолокон и луковичных структур присутствует кислород, водород и медь.

**В Главе 7** рассматриваются результаты моделирования, которые позволяют автору определить основные частицы, участвующие в образовании углеродных структур.

Прежде всего, это расчеты изменения параметров плазменной струи (температуры газа и компонентного состава), распространяющейся в реакторах разной конфигурации. Плазма считается равновесной. Получены сведения о распределении газовой температуры вдоль оси плазменного потока, а с учетом предположения о равновесности плазмы получено распределение компонент плазмы. Показано, что с увеличением расстоянием от анода в струе растет количество кластеров с большим количеством углерода. Исследовано влияние на состав плазмы геометрии канала, прекурсора и др.

Для исследования кинетики газофазных процессов в плазме в различных диапазонах температур и давлений использовалась разработанная ранее нульмерная модель, включающая 769 реакций между 123 компонентами и дополненная реакциями с участием электронов и ионов. Исходными данными являлись температура газа на выходе из анода и термодинамический состав газа.

Рассмотрены процессы в смесях углеводородов с гелием, в смеси метана с азотом (большое внимание уделено исследованию именно этой смеси). Основная цель расчетов – исследование образования прекурсоров твердых частиц, каковыми считалась молекула  $C_2$ . Показана большая роль радикала  $C_2H$  в образовании  $C_2$ .

**Глава 8** представляет сведения прикладного характера о создании различных материалов, на основе синтезированных автором углеродных наноструктур. Раздел большой и содержит большое количество иллюстраций. А именно, рассмотрено создание суспензий из графена, углеродных трубок и нановолокон (которые можно использовать слоя 2D печати), создание чернил на основе мультиграфена, использование наноструктур для производства суперконденсаторов, и др. Исследованы свойства полученных материалов.

Глава убедительно демонстрирует возможности технологического применения углеродных наноструктур, получаемых в струе плазмотрона постоянного тока.

Диссертация М.Б. Шавелкиной суммирует результаты многолетней работы автора и содержит большой объем полезной информации.

Диссертация не свободна от недостатков. Ниже приводятся некоторые из них.

#### **Замечания.**

1. В списке обозначений фигурируют обозначения ВЧ и СВЧ, которые называются ВЧ и СВЧ разрядами, тогда как это принятое обозначение для высоких и сверхвысоких частот и не имеет отношения к разрядам.
2. Автор пишет: «Наиболее простым способом создания экстремальных условий является применение плазмотрона постоянного тока». Имеются в виду условия для разложения прекурсоров наноструктур. С этим положением можно поспорить. Например, ВЧ и СВЧ плазмотроны гораздо проще и позволяют работать практически в любых газовых средах. Исключение представляет водород. Кроме того, электродные разряда не позволяют обеспечить чистоту плазмы.
3. Говоря о низкотемпературной плазме, автор использует неудачное сочетание «экстремальные условия». Обычно при описании таких условий понимаются уровни энергий, на порядки величины превышающие полученные в низкотемпературной плазме.
4. Пониженное давление в камере создавалось водокольцевым вакуумным насосом. Это означает, что камере присутствовало большое количество паров воды, которое может оказывать влияние на результаты. Анализировалось ли такое влияние? В диссертации об этом не упоминается. Заметим, что чистоте используемых газов уделяется

внимание.

5. С. 70: «в смешанных потоках из инертного газа (He Ar, N<sub>2</sub>) и прекурсора углерода». Азот не инертный газ.
6. С.71: «Было установлено, что спектры излучения молекул C<sub>2</sub> совпадают с точностью до коэффициента (???)». Это не понятно. Секвенции излучения C<sub>2</sub> не могут совпадать. Или здесь имеется в виду совпадение формы спектров при разных концентрациях углеводорода?
7. В спектрах излучения наблюдаются линии азота и кислорода. Автор пишет: «Их наличие объясняется съемкой спектров при атмосферном давлении». Это не понятно.
8. «В табл. 3.1 приведен результат расчета температур по методу “больцмановской экспоненты”, примененный к четырем наблюдаемым линиям CII». В таблице 3.1 имеющегося у меня текста диссертации этого нет. Заметим, что в автореферате в аналогичной таблице эта строка есть.
9. С.77: «На рис.3.5 показаны области излучения атомных линий углерода C I 940.6 нм, водорода H $\beta$  и ионной линии CII 723.5 нм». На рис.3.5 показан спектр излучения молекулы C<sub>2</sub>.
10. Таблица 3.3 – Состав основных излучающих компонентов плазмообразующей системы Ar-CH<sub>4</sub>. В таблице в ряду излучающих частиц присутствует электрон.
11. В тексте полезно было бы указывать удельную мощность в единицу объема, а не погонную удельную мощность.
12. В спектре азота не наблюдаются обычно регистрируемые полосы молекулярного азота и иона. Есть ли какое-то объяснение?
13. С.94: «Показано, что в зависимости от типа прекурсора углерода меняется интенсивность полос Свана молекулы C<sub>2</sub>, атомов CI и ионов CII, радикала CN, что свидетельствует о разной плотности углеродного потока в пространстве плазменной струи.» Утверждение слишком сильное – при изменении состава изменяется механизм образования этих частиц и их возбуждение.
14. Глава 3 не содержит информации о параметрах плазмы в присутствии ацетиленовой сажи.
15. Вопрос об ЛТР, на наш взгляд остается открытым, вопреки утверждению автора. Заметим, что вращательная и колебательная температуры равны 5 кК и отличаются от всех остальных температур. Оценок характерных частот нет.
16. Основной недостаток части диссертации, связанной с определением параметров плазмы (Глава 3) – нет сравнения с известными из литературы результатами. Работ по дуговому разряду постоянного тока тысячи. Это с одной стороны, увеличило бы надежность полученных результатов, а с другой – возможно продемонстрировало бы особенности используемого устройства.
17. «Из рисунка 6.1 видно, что УНВ представляют собой спирали с разным числом витков разного диаметра». К сожалению, спирали на рисунке увидеть не удалось.
18. Где образуются искомые наночастицы: в объеме, или на поверхности и как доказывается локализация образования?
19. С.219: «Термодинамический расчет систем плазмохимических процессов показал, что температурный профиль вдоль оси и по радиусу плазменного потока и профиль скоростей зависят от давления, типа прекурсора и геометрии тракта на выходе из реактора». Это неверное утверждение, термодинамика ничего не знает о профиле температур, конфигурации и т.д. Да, использована равновесная модель плазмы, но вывод основан на расчетах профиля температур, полученных при моделировании потока плазмы, в частности в двух конфигурациях канала.

20. С.219: «Давление в реакторе влияет на время пребывания газообразных кластеров в области нуклеации, что приводит к изменению условий роста графеновых слоев.» Первое очевидно, но как в расчетах появился графен?
21. В главе 7 расчеты влияния разных параметров проведены при разных давлениях. Почему? Казалось бы, для понимания нужно рассчитывать при одном давлении.
22. Основные замечания по главе 7: а) Представляется, что одномерное моделирование плазменной струи нужно было бы проводить без модели равновесной плазмы (поскольку это четко не доказано), а с учетом кинетических процессов, б) Представляется, что моделирование кинетики без учета образования твердых частиц в той, или иной форме, может давать не вполне корректные результаты и концентрации частиц, участвующих в образовании твердой фазы.
23. В Главе 8 перечислено множество возможностей использования полученных наноматериалов и только в одном случае (2D печать) написано «впервые». Означает ли это, что все другие применения уже апробированы другими исследователями и глава показывает, что и полученные автором нанокompозиты можно использовать для этих целей?
24. К сожалению, после многих количественных выводов нужно добавлять, полученных в использованном генераторе плазменной струи. В других устройствах эти соотношения могут быть другим. Вероятно, это не является недостатком, поскольку тип исследуемого генератора плазмы упомянут в названии диссертации. Но хотелось бы увидеть более общий результат.

Можно выделить **некоторые из основных научных результатов:**

1. Впервые найдены условия для селективного синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов в плазменных струях плазмотрона постоянного тока с расширяющимся анодом.
2. Исследование спектральных характеристик плазменных струй гелия, аргона и азота атмосферного давления с добавками пропана, бутана, метана, ацетилена и этанола в интервале 220 - 1000 нм на расстоянии до 20 мм от сопла анода плазмотрона и по ним определены характеристики плазмы.
3. Впервые показано, что присутствие атомов водорода, азота или кислорода в структуре многослойного графена повышает его термическую устойчивость.
4. Исследование возможных практических применений полученных наноматериалов.

Заметим, что многие результаты получены впервые. Новизна представленных в диссертации результатов не вызывает сомнений, и они открывают перспективы для практического применения плазмы дуговых разрядов для получения углеродных наноструктур.

Результаты диссертационной работы могут использоваться в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, работающих в области физики и применения низкотемпературной плазмы (ОИВТ РАН, ИРЭ РАН, ИОФ РАН, ИСЭ РАН, МРТИ РАН, ФИ РАН, ИНХС РАН, МГУ, ИХФ РАН, МФТИ, МГТУБ ФГУП «Исток» и др.).

Результаты диссертации докладывались на многочисленных российских и международных конференциях и представлены в 43 журнальных публикациях в международных и российских журналах (в том числе и в высокорейтинговых журналах, индексируемых в WOS, Scopus и входящих в перечень ВАК РФ), получено 1 свидетельство и 6 патентов РФ.


Диссертация Шавелкиной М.Б. является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение важной научной проблемы, связанной с разработкой подходов к синтезу углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока. Это соответствует всем критериям к докторским диссертациям, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.9 - физика плазмы в части физико-математических наук, а автор диссертационной работы, Шавелкина М.Б., заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Отзыв составил И.О. заведующего лабораторией "Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов" Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), главный научный сотрудник, почтовый адрес: 119991, Москва. Ленинский проспект, 29, телефон 8(495)6475927 доб. 322, адрес электронной почты: [lebedev@ips.ac.ru](mailto:lebedev@ips.ac.ru).

Главный научный сотрудник ИНХС РАН,  
доктор физико-математических наук

  
Ю. А. Лебедев  
29 августа 2022 г.

Подпись д.ф.-м.н. Ю.А. Лебедева заверяю.

Ученый секретарь ИНХС РАН  
доктор химических наук

  
Ю.В. Костина

119991, Москва, Ленинский проспект, 29, +7 (495) 954-42-75, [julia@ips.ac.ru](mailto:julia@ips.ac.ru)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), +7(495) 955-42-01, [director@ips.ac.ru](mailto:director@ips.ac.ru)