

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Шавелкиной Марины Борисовны

«Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока»
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности

1.3.9 – физика плазмы

В диссертационном исследовании Шавелкиной МБ разработан плазмохимический способ получения углеродных наноструктур, основанный на синтезе в объеме плазменных струй плазмотрона постоянного тока. С целью систематизации исследований, установления закономерностей влияния условий синтеза на свойства получаемых материалов создана экспериментальная установка, позволяющая варьировать в широких пределах давление, род и расход плазмообразующего газа, тип и расход прекурсора углерода, его агрегатное состояние. В работе рассмотрены механизмы образования газовых предшественников углеродных наноструктур с учетом профиля температур в реакторе. Определены области применения синтезированных материалов.

Актуальность работы обусловлена как вопросами селективного получения чистых углеродных наноструктур в промышленных количествах, так и возможностью реализации потенциала углеродных наноструктур, синтезированных в объеме плазменной струи. Установление закономерности влияния особенности синтеза в объеме на структурно-морфологические свойства полученных материалов расширит понимание фундаментальных физических механизмов формирования их газовых предшественников и позволит управлять процессом синтеза в плазмохимическом реакторе. Актуальность работы подтверждается также тем, что она была поддержана 4 грантами РФФИ.

Научная новизна работы выражена в возможности селективного синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов в объеме. Предложен механизм образования газовых предшественников углеродных наноструктур при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия и метана в плазме азота. 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. Установлено влияние рода плазмообразующего газа и типа прекурсора углерода на латеральный размер графеновых материалов. Обнаружены условия одностадийного синтеза многослойного графена, легированного атомами азота. Впервые определены условия синтеза в одну стадию гидрированного графена (графана). Найдены условия для модификации многослойного графена атомами кислорода при пиролизе этанола в плазменных струях аргона. Впервые получен нанокомпозит медь/графен вследствие предельной эрозии медного анода. Впервые показано, что термостабильность легированного азотом, интеркалированного водородом или функционализированного кислородом мультиграфена выше термостабильности чистого многослойного графена близкой морфологии. Впервые получены без использования катализаторов углеродные нановолокна при конверсии ацетилена и пропан-бутановой смеси в струях плазмы гелия, аргона и азота. Установлено, что термостабильность в

воздушной среде, синтезированных при пиролизе сажи, углеродных нановолокон выше, чем термостабильность нановолокон, синтезированных при разложении углеводородов.

Теоретическая значимость работа; 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, отработанных 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 влияние отношения C:H в газообразном прекурсор углерода на условия для интеркаляции многослойного графена водородом.

Показано, что термостабильность синтезированных графеновых материалов и углеродных нанотрубок повышают присутствующие в их структуре атомы водорода, азота и кислорода

Практическая значимость работы заключается в том, что найден «экономный» режимом нагрева плазмообразующей смеси, при котором достигается максимальный уровень интенсивности полосы C_2 . 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, что может быть использовано для создания нового плазмохимического оборудования. Определены области материаловедения, где могут найти применение синтезированные материалы. Разработанные технологии представляют интерес для предприятий госкорпораций РОСАТОМ, РОСТЕХНОЛОГИЯ, РОСКОСМОС, Это АО НИИГрафит, ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина, АО «Композит» и др..

Для реализации потенциала углеродных наноструктур в промышленных количествах и получения их без примесей совершенствуются плазменные методы. Во **введении** обоснована актуальность данной проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость результатов.

Материал диссертации изложен в восьми главах. В **Главе I** обсуждается современное состояние исследований в области синтеза углеродных наноструктур. 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.

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. Определен комплекс физико-химических методов для идентификации синтезированных углеродных наноструктур и методов исследования их функциональных свойств.

В **Главе 3** представлены результаты исследования спектральных характеристик смешанных плазменных струй He, Ar, N_2 с углеводородами (C_3H_8 , C_4H_{10} , C_2H_2 , CH_4) или этанолом (C_2H_5OH). Определены состав, температура и концентрация электронов и их распределение в потоке. С помощью газовой хроматографии определено изменение состава газовой фазы плазмообразующей системы в зависимости от типа прекурсора углерода и рода плазмообразующего газа на выходе из реактора до и после включения плазмотрона.

Глава 4 посвящена исследованиям селективного синтеза многостенных углеродных нанотрубок при пиролизе сажи, углеводородов и этанола и анализируются их свойства. Исследован безкаталитический синтез многостенных углеродных нанотрубок при разложении пропана, бутана, метана, ацетилена и этанола в плазменных струях гелия, аргона и азота в интервале давлений 100-710 торр. Установлено, что удельная поверхность совокупности углеродных нанотрубок составляет 400 м²/г. Показано, структура пор, образованная совокупностью углеродных нанотрубок, является мезопористой.

В **Главе 5** изложены результаты исследования синтеза мультиграфена, представляющего собой совокупность от одно- до десятислойных наноструктур хлопьевидной формы. Найдены условия для непрерывного высокопроизводительного синтеза многослойного графена. При конверсии 10% пропан-бутановой смеси в струях гелия выход графена составляет 50 г/ч при содержании углерода в sp^2 -гибридизации - 98 масс %. Определены условия для легирования мультиграфена атомами азота при конверсии углеводородов в плазменных струях азота. Предельное содержание азота и типа связей с углеродом составило 8 ат%. Синтез N-графена в плазменных струях приводит к внедрению в графен атомов азота преимущественно в пиридиновой конфигурации. Установлены условия для прямого получения графена в процессе разложения пропан-бутановой смеси, метана или ацетилена в инертной среде при непрерывном повышении давления. Показано влияние типа прекурсора углерода на предельное соотношение C:N. Приведены результаты исследования функционализации мультиграфена атомами кислорода при добавлении этанола в плазменные струи аргона и гелия. Получен нанокомпозит медь/графен, в котором графеновые слои содержат медь в связанном состоянии. Приведены результаты анализа термической стабильности мультиграфена, содержащего различные группы атомов

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 и давлениях 150 - 740 Торр, Показана возможность безкаталитического синтеза углеродных нановолокон при разложении пропан-бутановой

смеси в инертной среде, морфология которых меняется от нитевидных до прямых, и углеродных наноструктур луковичной формы с удельной поверхностью $710 \text{ м}^2/\text{г}$.

В Главе 7 предложены модели химической кинетики процессов конверсии углеводородов в плазменных струях, генерируемых плазмотроном постоянного тока с учетом профиля температур, который был получен на основе модели реактора.

В Главе 8 представлены разработанные технологии изготовления композиционных материалов на основе синтезированных в плазме материалов. Это состав чернил для 2D печати резистивных элементов гибкой электроники, электроды для суперконденсатора, газодиффузионный слой для воздушных катодов топливного элемента, высокотемпературная карбид-кремниевая керамика и керамика на основе кубического нитрида бора. Продемонстрирована совместимость свойств, синтезированных углеродных наноструктур, с современными технологиями композитов.

Апробация и публикации. 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 78 конференциях, а также обсуждены на симпозиумах и научных семинарах.

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 и обработка экспериментальных данных. На основании выполненных исследований автором сформированы и обоснованы научные положения и выводы, вошедшие в диссертацию.

Основные выводы по данной работе.

- Разработан метод селективного синтеза углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока с расширяющимся анодным каналом и мощностью до 40 кВт.
- Установлено влияние рода и расхода плазмообразующего газа, типа и расхода прекурсора углерода, его агрегатного состояния, давления в реакторе на структурно-морфологические свойства мультиграфена, углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон и онионов. Предложен механизм образования их газовых предшественников.
- Показана возможность применения синтезированных материалов в новых и традиционных технологиях.

Однако к изложению материала имеется ряд **замечаний**.

1. Кое-где автор использует нестандартное написание формул химических соединений. (например, N_2 вместо N_2 , C_2 вместо C_2 и др.). Кроме того, название некоторых химических соединений почему приводится на английском языке. Хотя диссертация написана на русском.

2. Имеются неудачные жаргонные и не очень понятные высказывания. Например, XPS-спектр разложения N-графена на компоненты. Правильнее разложение XPS спектра графена на компоненты. В научной значимости написано "Показано, что при температурах 2500-3500К в реакциях с участием C_2H образуется дополнительная концентрация C_2 , приводящая к образованию перенасыщенного пара.." Что значит дополнительная концентрация? В практической значимости написано "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 С2 на максимальном уровне.” Тоже не очень хорошо. Правильнее было бы написать, что этот режим можно контролировать по интенсивности излучения полосы (или полос?) Свана молекулы С₂. Неясно также, что такое максимальный уровень.
3. К сожалению, в автореферате не указано, по какой модели и по какому газу определялась удельная поверхность и размер пор. Но в тексте диссертации такие сведения есть.
 4. Диссертант пишет, что “У спектральных линий анализировалась их интенсивность и контур... Из контуров определялись концентрации электронов n_e и температуры тяжелых частиц (атомов и ионов) T_g .” Непонятно, как это делалось, так как контур линии зависит и от n_e и T_g одновременно. Полуширина одна, а неизвестных – две. Может использовались полуширины нескольких линий сразу?
 5. Было бы неплохо указать программный продукт, который использовался при определении колебательных и вращательных температур по полосам излучения Свана.
 6. К сожалению, не для всех найденных в работе величин приводятся возможные погрешности их определения.

Все перечисленные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей значимости диссертационной работы Шавелкиной М.Б. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

С учетом всего вышесказанного, считаю, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., а ее автор Шавелкина М.Б. заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы.

Отзыв составил главный научный сотрудник кафедры Технологии приборов и материалов электронной техники Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) д.х.н., профессор Рыбкин Владимир Владимирович
153000, г. Иваново, Шереметевский просп., 7, (4932) 32-92-41, доб. 210, rybkin@isuct.ru

Главный научный сотрудник ИГХТУ
доктор химических наук, профессор

Рыбкин В.В.
5 сентября 2022 г.

Подпись В. В. Рыбкина заверяю.

Ученый секретарь ИГХТУ к.э.н., доцент Хомякова А.А.
153000, г. Иваново, Шереметевский просп., 7, (4932) 32-54-35, khaa@isuct.ru



(Хомякова А.А.)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ) 153000, г. Иваново, Шереметевский просп., 7, (4932) 32-92-41, rector@isuct.ru