

## 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

Диссертация Марины Борисовны Шавелкиной посвящена решению важной и актуальной проблемы в области физики плазмы – развитию научных основ синтеза углеродных наноструктур с использованием плазменных струй, генерируемых плазмотроном постоянного тока. Достижение цели требует решения комплекса фундаментальных и прикладных задач, и, в первую очередь, выявления связей между условиями плазмохимического процесса, параметрами плазмы и структурой, морфологией и свойствами получаемых продуктов.

**Актуальность темы** диссертационной работы обусловлена потребностью в разработке методов управляемого получения углеродных наноструктур с высокой производительностью и в количествах, пригодных для практического использования, что позволит в полной мере реализовать их уникальные свойства в новых материалах и устройствах. Синтезу углеродных наноструктур в плазме посвящено уже достаточно много исследований, но при этом механизмы формирования продуктов с заданной структурой и морфологией не выяснены. В работе Марины Борисовны Шавелкиной сделан существенный шаг в этом направлении. В ней получен и обобщен обширный экспериментальный материал как о параметрах плазмы в условиях синтеза, так и о структурно-морфологических особенностях и свойствах углеродных наноструктур в зависимости от условий синтеза. Показаны конкретные возможности применения полученных материалов.

**Структура и содержание работы.** Диссертация изложена на 312 страницах и состоит из введения, 8 глав, заключения с основными результатами и выводами и списка литературы из 513 наименований. Работа содержит 68 таблиц и 195 рисунков.

**Введение** дает общую характеристику работы. Здесь обоснована актуальность проблемы, изложены цель и задачи исследования; положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора в исследования. Отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов и выводов, приведены сведения об апробации результатов и о количестве работ, опубликованных по теме диссертации.

**Глава 1** посвящена подробному обзору публикаций, в которых изложены подходы к синтезу углеродных наноструктур и полученные результаты. Анализируя современное состояние проблемы, автор опирается на данные более чем 200 работ. Рассмотрены особенности получения различных продуктов: углеродных нанотрубок, нановолокон, графена (в том числе, легированного) онионов и других; их структура и свойства, а также области возможного практического применения. Особое внимание уделено процессам синтеза наноструктур в плазме, генерируемой разрядами с различными способами возбуждения. Отдельный раздел главы (1.4) посвящен имеющимся в литературе представлениям о механизмах образования в плазме промежуточных частиц – предшественников синтезируемых наноструктур. В заключительной части дано краткое

обобщение изложенного материала и сформулированы задачи диссертационного исследования.

**Глава 2** состоит из четырех разделов, в которых подробно описана экспериментальная установка, методики и аппаратура, использованные автором как для определения электрофизических параметров плазмы, так и изучения процессов синтеза углеродных наноструктур и определения свойств полученных продуктов. В первом разделе дано достаточно детальное описание плазмотрона, вихревой рециркуляционной камеры, систем вакуумирования и подачи реагентов в струю плазмы. Реактор сконструирован таким образом, что в качестве источников углерода можно использовать как газообразные, так и жидкие или твердые прекурсоры. В разных сериях экспериментов автор использовал фуллереновую сажу, предельные и непредельные углеводороды ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), этанол в смесях гелием, аргоном или азотом. Представлены характеристики чистоты реагентов. Во втором разделе главы описаны экспериментальные процедуры, а в таблице 2.2 приведены найденные в экспериментах интервалы параметров (давление и состав исходных газов, токи и напряжения горения дуги, расход реагентов), которые обеспечивают стабильность работы плазмотрона и достаточные выходы синтезируемых наноструктур. Автор подчеркивает, что сконструированная установка и выбранные условия позволяют добиться большей производительности при синтезе углеродных наноструктур по сравнению с известными из литературы методами.

В третьем разделе главы 2 описаны методы исследования параметров и состава плазменных струй. Основным источником информации о параметрах плазмы были спектры излучения. Обработка спектральных данных позволила автору определить концентрацию электронов и их температуру в предположении бальмовского распределения, а также характеристические температуры, описывающие равновесные распределения отдельных компонентов плазмы по внутренним степеням свободы. Анализ состава газа, включая продукты плазмохимических реакций, на выходе из реактора проводился методом газовой хроматографии.

Для математического описания процессов в газовой фазе автор использовал как термодинамические расчеты, так и расчеты кинетики реакций. Так, при анализе процессов в плазме смеси инертного газа с углеводородом, использована расширенная кинетическая схема и программный комплекс РАДИКАЛ, которые ранее были протестированы и успешно применены при решении подобных задач.

В завершающем разделе главы 2 описаны методы и аппаратура для определения состава и структуры, а также функциональных свойств получаемых наноматериалов. Среди этих методов – сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектральным анализом газовой фазы, метод динамического рассеяния света.

Использование такого комплекса физических и физико-химических методов позволяет получить подробную и достоверную информацию о структурных особенностях и свойствах синтезированных материалов.

**Глава 3** посвящена описанию и обсуждению физических параметров плазменных струй, а также анализу состава газа на выходе из реактора. Основными излучающими

компонентами плазмы, возбуждаемой в смесях гелия, аргона или азота с прекурсорами углерода (метаном, пропаном, бутаном, ацетиленом и этанолом) оказались атомы инертных газов, водорода, углерода, азота. В спектрах присутствовали также линии атомарных ионов и полосы излучения молекул  $C_2$  и CN.

Найдены значения температуры электронов по отношениям интенсивностей линий атомов с разными энергиями возбуждения, концентрация электронов по штарковскому уширению атомарных линий, вращательная и колебательная температуры  $C_2$  и CN при различных условиях горения разряда. Показана зависимость электронной температуры и концентрации от состава плазмообразующей среды. Отмечена пространственная неоднородность параметров электронного газа в струе плазмы. Определены значения температуры газа на оси плазмы и удельная мощность, рассеиваемая на единицу длины в потоке плазмы.

Наблюдаемое при использовании разных газовых прекурсоров различие в интенсивностях полос Свана молекулы  $C_2$ , линий излучения атомов и ионов углерода, а также радикала CN автор трактует как свидетельство различной плотности потока атомов углерода в плазме.

На основе хроматографического анализа продуктов конверсии углеводородов в плазме гелия и аргона показано, что состав стабильных газовых продуктов типичен для плазмохимической конверсии легких углеводородов в ацетилен, а соотношение исходного газа и углеводорода не оказывает сильного влияния на состав продуктов конверсии.

Глава содержит большой объем информации о параметрах плазмы в условиях синтеза углеродных наноструктур. Полученные данные используются автором в дальнейшем при моделировании процессов в плазме и при выборе оптимальных условий получения целевых продуктов.

В **Главе 4** представлены результаты, полученные автором при селективном синтезе углеродных нанотрубок путем инициированного плазмой пиролиза сажи, углеводородов и этанола. В качестве основных плазмообразующих газов использованы аргон, гелий и азот. Варьируя давление, мощность плазмотрона и состав газовой смеси, вводя в поток катализатор ( $Ni-Co-Y_2O_3$ ), автор ищет связи между условиями проведения процесса и структурно-морфологические характеристики целевых продуктов. В частности, показано, что плазмообразующий газ влияет на диаметр нанотрубок. При пиролизе сажи в плазме гелия в присутствии катализатора получены многостенные нанотрубки с диаметром 16 -- 32 нм. Найдены оптимальные состав катализатора и его доля в плазмообразующей смеси. Пиролиз этанола в плазме аргона давал трубки нитевидной формы с диаметром 20 – 50 нм. Использование азота позволило получить легированные нанотрубки, в которых азот входит в состав пиридиновых фрагментов.

Изменение диапазона условий приводило к тому, что преобладающим продуктом становился многослойный графен в виде хлопьев. Синтез графена стал предметом подробных исследований, которые описаны в следующей главе диссертации.

**Глава 5** посвящена синтезу многослойного графена при пиролизе пропан-бутановой смеси, метана, ацетилена и этанола в потоке плазмы гелия (расход 0.45-2.0 г/с), аргона (2.0-3.75 г/с) или азота (1.2-2.0 г/с) при мощности плазмотрона 16-41 кВт. Синтез выполнялся при давлении 77-730 Торр. Найдено, что оптимальные условия, обеспечивающие высокий выход мультиграфена (50 г/ч), достигаются при пиролизе

пропан-бутановой смеси в плазме гелия при соотношении газов в потоке 1: 10 и давлении 500 Торр.

Автором показано, что особенности структуры многослойного графена зависят от вида основного плазмообразующего газа и доли в нем углеводорода, от давления и от соотношения углерода и водорода в составе молекул – предшественников. Определены условия, при которых происходит легирование мультиграфена атомами азота. Показано, что при использовании этанола в смеси с аргоном и гелием можно получить графен, легированный кислородом, а эрозия электрода плазмотрона приводит к встраиванию атомов меди в структуру продуктов синтеза.

В этой же главе подробно исследованы сорбционные свойства продуктов и их термическая стабильность.

В итоге автор справедливо отмечает, что полученные результаты позволяют управлять структурой и свойствами твердых продуктов через условия синтеза в плазменных струях плазмотрона постоянного тока, что чрезвычайно важно для конкретных практических приложений.

В **Главе 6** приведены результаты синтеза углеродных нановолокон и луковичных структур (онионов) в плазмотроне постоянного тока. Синтез нановолокон был осуществлен в плазменных струях гелия и аргона при давлениях 150-710 Торр с использованием в качестве прекурсоров как углеводородов, так и технического углерода. При этом синтез проводили как без катализатора, так и в его присутствии. Следуя общей логике работы, автор вновь детально изучает влияние начального состава плазмы и регулируемых параметров на выход тех или иных продуктов, определяет оптимальные условия синтеза. Исследуется элементный состав, особенности морфологии, термические и адсорбционные свойства продуктов. В этой главе автор впервые отмечает, что на морфологию углеродных нановолокон влияет положение подложки в реакторе, на которую происходит осаждение.

В **Главе 7** представлены результаты моделирования, цель которого – определить основные процессы в газовой фазе, которые приводят к образованию частиц-предшественниц конденсированных углеродных структур. В качестве таких частиц автор рассматривает димеры  $C_2$ . В предположении, что плазма равновесна, выполнены расчеты состава компонентов вдоль оси потока плазмы при варьировании геометрии канала и выборе разных прекурсоров.

При моделировании кинетики процессов в смеси  $He/C_3H_8-C_4H_{10}$  был предложен вероятный механизм образования  $C_2$  в газовой фазе и показано, что большую роль играют радикалы  $C_2H$ . Предложена кинетическая модель, описывающая процессы в плазме смеси азота с метаном. Выделены три температурных диапазона с сильно отличающимися соотношениями компонентов газовой фазы, показана важная роль реакций с участием частиц  $C$  и  $C_2$  с  $N_2$  и  $N$  в высокотемпературной области.

Конечно, предложенные в этой главе модели надо рассматривать лишь как первое приближение к описанию гораздо более сложной ситуации, реализующейся в условия плазмохимического синтеза углеродных наноструктур.

**Глава 8** является вполне органичной частью диссертации. Здесь представлена информация о технических приложениях синтезированных материалов, о возможности их практического использования. В частности, показано, что синтезированный в плазме

графен можно использовать в составе электрода суперконденсатора с неводным электролитом. Введение графена снижает сопротивление электрода до меньших значений, чем у промышленно выпускаемых образцов при одинаковых емкостных характеристиках.

Впервые показана возможность применения мультиграфена, синтезированного в плазме, в составе композиций для 2D-печати. Исследование механических и электрических свойств напечатанной на полимерной подложке структуры показало перспективность применения нового материала для элементов «гибкой» электроники.

Показано, что введение углеродных нановолокон в состав карбид-кремниевой керамики улучшает ее механические свойства. Введение гидрированного графена в композитную керамику на основе нитрида бора повышает предел ее прочности.

Следует отметить, что в главе описаны элементы технологии, даны сведения о свойствах как исходных углеродных наноструктур, так и композиционных материалов с их включением.

В заключении работы сформулированы основные результаты и выводы.

В целом диссертация Марины Борисовны Шавелкиной отражает очень большой объем экспериментальной работы и показывает высокий уровень квалификации автора. Работа содержит новые результаты и выводы, соответствующие поставленным целям и задачам. Диссертация выстроена логично и характеризуется внутренним единством структуры.

Вместе с тем, по содержанию диссертации и автореферата есть вопросы и замечания.

1. Заголовок подраздела 2.3.3 «Газохроматографическое исследование состава выхлопных газов» на стр. 64 диссертации следует признать неудачным. Речь идет о составе газов на выходе из реактора.
2. Почему в спектрах излучения плазмы азота в смесях с углеводородами (стр. 84 – 86 диссертации) присутствуют линии атомов N, но нет молекулярных полос азота?
3. В таблицах 3.5 и 3.6 на стр. 92 и 93 присутствуют следующие продукты конверсии:  $DME + CH_3OH + MEE + C_2H_5OH$ . Что означают аббревиатуры DME и MEE? Их расшифровок нет в списке сокращений.
4. На странице 94 в пункте 2 автор трактует наблюдаемое различие в интенсивностях полос Свана молекулы  $C_2$ , линий излучения атомов и ионов углерода, а также радикала CN при использовании разных газовых прекурсоров углерода как свидетельство различной плотности «углеродного потока» в плазменной струе. Однако, это не обязательно. С изменением состава и параметров плазмы могут измениться скорости возбуждения излучающих состояний и даже механизмы их заселения и дезактивации. Этот вопрос требует отдельного анализа.
5. В разделе 6.1 диссертации на стр. 188 автор пишет: «Таким образом, в составе пиролизного продукта находится 34.54 масс % УНВ, 4.90 масс %-аморфного углерода и 12.01 масс% графитизированных частиц ...». Что имеется в виду под графитизированными частицами?

**Новизна сформулированных в работе научных положений и выводов** не вызывает сомнений. Кратко можно выделить следующие основные положения.

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. Экспериментально определен состав газа на выходе из плазмотрона, температура и концентрация электронов, спектральный состав излучения плазменных струй в гелии, аргоне и азоте с добавками пропана, бутана, метана, ацетилена и этанола в условиях синтеза углеродных наноструктур.

3. На основе моделирования кинетики процессов в плазме смеси гелия с пропаном и бутаном, а также в смеси азота с метаном в условиях работы дугового плазмотрона постоянного тока предложены вероятные механизмы образования газообразных предшественников конденсированных углеродных наноструктур.

4. Впервые показано, что встраивание атомов азота, водорода, кислорода в структуру многослойного графена, синтезированного в плазме, повышает его термостабильность.

5. Показаны перспективы практического использования углеродных наноструктур, синтезированных в струе плазмы плазмотрона постоянного тока с расширяющимся анодом, при создании элементов гибкой электроники, электродов суперконденсаторов, а также для улучшения механических свойств керамических материалов.

**Достоверность и обоснованность основных научных положений и выводов** диссертации обеспечены использованием комплекса надежных методов исследования, большим набором экспериментальных данных и их соответствием данным из независимых источников в тех случаях, когда сопоставление результатов возможно.

**Научно-практическая значимость** работы состоит в том, что полученные в диссертации результаты и выводы расширяют фундаментальные представления о процессах, происходящих в плазменных струях сложного состава при синтезе углеродных наноструктур, а также открывают перспективы практического применения плазменных струй, генерируемых плазмотроном постоянного тока, для синтеза наноматериалов. Найдены составы газовых смесей и параметры работы плазмотрона, при которых обеспечивается селективный синтез многостенных углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов в струе плазмы. Определены области практического применения синтезированных в плазме углеродных наноматериалов.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, в которых выполняются исследования и разработки в области физики и применения плазмы: Объединенный институт высоких температур РАН, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН и др.

**Личный вклад автора** в представленные в диссертации материалы является определяющим и не вызывает сомнения. В тексте диссертации в явном виде отмечен вклад соавторов публикаций (стр. 18, 19), а все заимствованные из литературных источников данные подтверждены корректными ссылками.

Результаты исследований, представленные в диссертации М. Б. Шавелкиной, точно и достаточно полно изложены в 43 статьях в российских и международных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией для публикации материалов

диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, включая журналы, индексируемые в базах данных WoS и Scopus. Патенты на изобретения также подтверждают новизну и практическую значимость технических решений, предложенных автором.

Опубликованные статьи и автореферат правильно передают содержание диссертации, ее основные результаты и выводы.

Основные положения и выводы диссертационной работы были представлены автором в докладах на многих российских и международных научных конференциях, симпозиумах и семинарах, то есть прошли серьезную апробацию.

### Заключение

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

Отзыв составил главный научный сотрудник лаборатории "Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем" Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), доктор физико-математических наук, доцент Валерий Александрович Титов.

Почтовый адрес: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1,  
телефон +7(915)8499215, адрес электронной почты: tva@isc-ras.ru.

Главный научный сотрудник ИХР РАН,  
доктор физико-математических наук, доцент



В. А. Титов

5 сентября 2022 г.

Подпись д.ф.-м.н. В.А. Титова заверяю

Ученый секретарь ИХР РАН  
кандидат химических наук



К.В. Иванов

05.09.2022 г.

153045, г. Иваново, ул. Академическая, +7 (4932) 336991, adm@isc-ras.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, +7 (4932) 336991, adm@isc-ras.ru