

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**СТЕНОГРАММА**

заседания диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданного на базе  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Объединенного института высоких температур Российской академии наук  
(125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2)

от 05 октября 2022 г. (протокол № 22)

Защита диссертации **Шавелкиной Марины Борисовны**

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

**«Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона  
постоянного тока»**

Специальность 1.3.9 – физика плазмы

Москва – 2022

## СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2)

Протокол № 22 от 05 октября 2022 г.

Диссертационный совет 24.1.193.01 (Д 002.110.02) утвержден Приказом Министерства образования и науки РФ от 26.01.2021 г. № 86/нк в составе 31 человека. На заседании присутствуют 23 человека, из них 11 докторов наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 12 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника. Дополнительно введены на разовую защиту 0 человек. Кворум имеется.

**Председатель** – зам. председателя диссертационного совета 24.1.193.01 д.ф.-м.н., профессор Храпак А.Г.

**Ученый секретарь** – ученый секретарь диссертационного совета 24.1.193.01 к.ф.-м.н. Тимофеев А.В.

1. Петров О.Ф.	академик	1.3.9	Подключен
2. Андреев Н.Е.	д.ф. - м.н., профессор	1.3.9	Отсутствует
3. Храпак А.Г.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.14	Присутствует
4. Тимофеев А.В.	к.ф.-м.н.	1.3.9	Присутствует
5. Агранат М.Б.	д.ф. – м.н., с.н.с.	1.3.14	Отсутствует
6. Амиров Р.Х.	д.ф. - м.н., с.н.с.	1.3.9	Подключен
7. Баженова Т.В.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.9	Отсутствует
8. Вараксин А.Ю.	чл.-корр. РАН, профессор	1.3.14	Присутствует
9. Васильев М.М.	д.ф. - м.н.	1.3.9	Присутствует
10. Васильев М.Н.	д.т.н., профессор	1.3.14	Подключен
11. Василяк Л.М.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.9	Присутствует
12. Воробьев В.С.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.9	Отсутствует
13. Гавриков А.В.	д.ф. – м.н., доцент	1.3.9	Подключен
14. Голуб В.В.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.14	Присутствует
15. Грязнов В.К.	д.ф. – м.н.	1.3.14	Подключен
16. Дьячков Л.Г.	д.ф. – м.н.	1.3.9	Присутствует
17. Еремин А.В.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.14	Отсутствует
18. Зейгарник Ю.А.	д.т.н., с.н.с.	1.3.14	Присутствует
19. Зеленер Б.Б.	д.ф. – м.н.	1.3.9	Подключен
20. Иосилевский И.Л.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.9	Подключен
21. Киверин А.Д.	д.ф. – м.н.	1.3.14	Присутствует
22. Кириллин А.В.	д.ф. – м.н.	1.3.14	Подключен
23. Лагарьков А.Н.	академик	1.3.9	Присутствует
24. Левашов П.Р.	к.ф.-м.н.	1.3.14	Присутствует
25. Ломоносов И.В.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.14	Отсутствует
26. Медин С.А.	д.т.н., профессор	1.3.14	Подключен
27. Норман Г.Э.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.9	Присутствует
28. Пикуз С.А.	к.ф.-м.н.	1.3.9	Отсутствует
29. Савватимский А.И.	д.т.н.	1.3.14	Подключен
30. Филлиппов А.В.	д.ф. – м.н., профессор	1.3.9	Подключен
31. Яньков Г.Г.	д.т.н., с.н.с.	1.3.14	Отсутствует

## ПОВЕСТКА ДНЯ

На повестке дня защита диссертации старшего научного сотрудника лаборатории 2.3 – плазмы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН) **Шавелкиной Марины Борисовны** на тему «Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока». Диссертация впервые представлена на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы. Диссертация выполнена в лаборатории 18 – плазменных технологий ОИВТ РАН (125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, [jiht.ru](http://jiht.ru)).

### **Научный консультант:**

**Амиров Равиль Хабибулович** – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией 2.3 – плазмы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук, г. Москва.

### **Официальные оппоненты:**

**Лебедев Юрий Анатольевич** – гражданин РФ, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН; Россия, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т., 29 строение 2).

**Титов Валерий Александрович** – гражданин РФ, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН; Россия, 153045, г. Иваново, Ивановская обл., Академическая ул., 1).

**Рыбкин Владимир Владимирович** – гражданин РФ, д.х.н., главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ; Россия, 153000, Иваново, Ивановская обл., просп. Шереметевский, 7).

### **Ведущая организация:**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»** (МФТИ; Россия, 141701, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9).

На заседании присутствуют официальные оппоненты: д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Лебедев Ю.А.-очно, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Титов В.А.-очно и д.х.н., главный научный сотрудник Рыбкин В.В - дистанционно., научный консультант д.ф.-м.н., заведующий лабораторией 2.3 Амиров Р.Х.-дистанционно.

## СТЕНОГРАММА

### Председатель

Уважаемые коллеги! Мы можем начинать наше заседание диссертационного совета. Сегодня будет рассмотрена защита Шавелкиной Марины Борисовны “Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока”. Я хочу предоставить, прежде всего, слово ученому секретарю нашего совета Алексею Владимировичу.

### Ученый секретарь

Дорогие коллеги, дистанционно слышно хорошо?

### Амиров Р.Х.

Да. Нормально слышно.

### Ученый секретарь

Отлично. Напоминаю членам совета, что у нас будет голосование в нашей системе электронное. Соответственно потребуются авторизация на сайте. И напоминаю всем участникам что, чтобы наши коллеги, кто участвует дистанционно, слышали - вопросы нужно задавать в микрофон. Соответственно, отвечать тоже. Но у докладчика есть петличка. Докладчика слышно всегда.

Дорогие коллеги, в наш диссертационный совет обратилась Шавелкина Марина Борисовна, старший научный сотрудник лаборатории плазмы-№ 2.3 ОИВТ РАН.

*(Зачитывает данные о соискателе по материалам личного дела).*

Для предварительного рассмотрения у нас была избрана комиссия диссертационного совета в составе: заведующего лаборатории №19 Еремина Александра Викторовича, главного научного сотрудника лаборатории 2.3 – Василика Леонида Михайловича и ведущего научного сотрудника лаборатории 7.2 Дьячкова Льва Гавриловича. Комиссия дала заключение о соответствии работы тематики совета и возможности защиты в нашем диссертационном совете. Диссертация принята к защите 15 июня 2022 года. В аттестационном деле имеются все необходимые документы. С вашего позволения зачитывать все документы не буду. Если есть вопросы - готов ответить. Вопросов не вижу. Тогда слово предоставляется Марине Борисовне Шавелкиной для изложения основных положений диссертации. Пожалуйста.

### Шавелкина М.Б.

*Выступает с докладом по диссертационной работе 37 мин (выступление не стенографируется, доклад Шавелкиной М.Б. прилагается).*

### Председатель

Спасибо, Марина Борисовна. Сейчас согласно сценарию у нас есть возможность задать вопросы и давайте начнем с того, что вопросы тех, кто присутствует в зале, а потом выслушаем вопросы по интернету.

Пожалуйста, кто хочет задать вопросы?

Андрей Николаевич, вопросы!

### Лагарьков А.Н.

Спасибо большое за доклад. Скажите, пожалуйста, последняя часть, которую вы докладывали по использованию композитов в суперконденсаторах, топливных элементах и так далее. Это вы сами сделали или кому-то передали ваши образцы для того, чтобы это было изготовлено?

### Шавелкина М.Б.

Я участвовала в экспериментах лаборатории Школьникова. Мы все это делали вместе.

**Лагарьков А.Н.**

То есть Вы участник этой работы непосредственно. То есть Вы делали суперконденсатор?

**Шавелкина М.Б.**

Нет, мы делали электроды. И исследовали их свойства.

**Лагарьков А.Н.**

Но потом -то надо было сделать суперконденсатор, для того чтобы проверить.

**Шавелкина М.Б.**

Был макет. Да, был изготовлен макет, в который вставлялись электроды. И измерялось сопротивление на разряде.

**Лагарьков А.Н.**

Спасибо.

**Председатель**

Кто еще желает?

**Вараксин А.Ю.**

Марина Борисовна, у вас очень сложный объект исследования, потому что струя плазмы имеет высокую температуру. И вот эта задача сложной оптимизации, которую, насколько я понял, вы решали потому, что варировали проточную часть, варьировали состав смеси и так далее. Вопрос сводится к тому, что все - таки высокие скорости, по скоростям только был один у вас график. Идет некая химия, сложная химия достаточно... Она зависит от скорости и также у вас короткий участок. Вы сказали 20 миллиметров. Есть подложка - струя растекается. Делали ли вы оценки, потому что вы сказали, что расчетным путем скорость определяли.

**Шавелкина М.Б.**

Да, но исходя из результатов эксперимента.

**Вараксин А.Ю.**

Заканчивается ли химия каких - то характерных времен, вот этот вопрос как-то рассмотрелся? Мне кажется, что он, достаточно, непростой. Поясните, пожалуйста.

**Шавелкина М.Б.**

Во-первых, состав контролировался с помощью газовой хроматографии. Мы получали твердую фазу.

*Демонстрирует слайд со схемой установки.*

И анализ имел уже конечный вид, и получена конечная структура...

**Вараксин А.Ю.**

Вопрос сводится к тому, что у вас есть некоторая геометрия установки, да она одна и вот расстояние от среза сопла до подложки, допустим, варьируется или нет?

**Шавелкина М.Б.**

Здесь подложек не было, в чем и преимущество метода.

**Вараксин А.Ю.**

Но растекание идет. Где вы собираете свой материал?

**Шавелкина М.Б.**

Мы сформировали, проточный тракт. Изменялась его геометрия. И сбор -не на подложки, а на поверхности этого тракта. На его стенках.

**Вараксин А.Ю.**

На стеночках получается. Да?

**Шавелкина М.Б.**

Да, для того чтобы сформировать вот эту геометрию в начале использовались подложки. Ставились в разных местах для определения, где максимально собирается, какие материалы надо использовать. На основе этих экспериментов, они не вошли сюда, уже была получена эта геометрия, где максимальный сбор...

**Вараксин А.Ю.**

Все равно, на стенках. Получается, что в каком -то месте свойства, они одни будут у этих материалов нет? Поясните, пожалуйста.

**Шавелкина М.Б.**

Нет, здесь есть равномерность.

**Киверин А.Д.**

Можно мне?

**Председатель**

Да, пожалуйста.

**Киверин А.Д.**

В развития вопроса предыдущего.

По струе у Вас наблюдался однородный состав, правильно?

Или все - таки по ширине струи?

**Шавелкина М.Б.**

*(по слайду)* плазматрон вот здесь, дальше идет поток, он охлаждается. Здесь он расширяется и в момент расширения идет формирование углеродных структур. И они, фактически, здесь вот все.

**Киверин А.Д.**

Имеется в виду, просто, что у вас струя, она же имеет неоднородное поле температуры и, значит, у Вас сама структура в итоге будет неоднородная.

**Шавелкина М.Б.**

Структура в основном формируется на периферии, не на оси.

**Киверин А.Д.**

Холодная область?

**Шавелкина М.Б.**

Да, холодная область. Но эксперимент показал, что вся структура однородная, потому что весь процесс, именно осаждения, идет, когда уже все смешивается на выходе и резко охлаждается, тогда уже именно там все формируется.

**Киверин А.Д.**

А вот для 2D - печати у вас какой ширины пучок?

**Шавелкина М.Б.**

Максимально 20-25 нанометров, разбивались дополнительно графены. Практически размер графена составлял порядка 10 нанометров и из них уже формировались слои. Это композиты, там не только один графен. Там, естественно, есть полимер, который отвечает именно за нанесение на саму подложку.

**Киверин А.Д.**

Спасибо.

**Председатель**

Павел Ремирович, пожалуйста.

**Левашов П.Р.**

У меня вот по поводу кинетики, не до конца я понял. Изучали ли вы кинетику образования непосредственно углеродных структур, нанотрубок и прочего. Или это происходило позже при конденсации.

**Шавелкина М.Б.**

Наша задача была определить именно газовый состав. Почему? Потому что, нам нужно определить газового предшественника, в зависимости от этого можно было варьировать геометрию реактора. Задача была получить максимальную производительность. Максимальная производительность связана с областью формирования. Область формирования зависит от скорости образования газовых предшественников, и определяется из профиля температур. В начале определили область температур 2500-3500 К, где происходит резкое изменение и ее соотнесли с моделью реактора. Определяется область и отсюда определяется геометрия, где эта область находится с тем, чтобы ее варьировать.

**Левашов П.Р.**

Все -таки есть?

**Шавелкина М.Б.**

Но, это все равно, все проведено экспериментально, непосредственно при синтезе. Каким образом формируется структура - это уже моделирование непосредственно этих структур различными способами.

**Левашов П.Р.**

Все-таки понимание у вас есть, какой должен быть состав пара, чтобы максимальный выход был, скажем, нанотрубок ?

**Шавелкина М.Б.**

Состав. (*Поиск нужного слайда*). Есть один интересный момент. Обзор литературы показывает, что например, для синтеза алмазных структур, мы их не синтезируем, важно соотношение именно в спектре полос углерода и полос СН. При синтезе не алмазных структур важно большое содержание полос C<sub>2</sub>, что собственно мы и наблюдаем. Поэтому мы не можем синтезировать наноалмазную пленку. Контролировать можно по полосам Свана.

**Лагарьков А.Н.**

Можно вопрос?

**Председатель**

Пожалуйста.

**Лагарьков А.Н.**

У вас были предшественники, о которых вы говорили. Вот скажите, пожалуйста, насколько далеко вам удалось продвинуться, вот скажем, по отношению к работам энергетического института. Там Елецкий занимался соответствующими работами и еще предшественники были. Что вы считаете принципиальным, важнейшим в вашей работе, при продвижении по отношению к предшественникам?

**Шавелкина М.Б.**

Даная работа показывает возможность синтеза в объеме, без использования подложек. Как правило, дуговой метод - это синтез на поверхности графитовых электродов. Это в начале были получены нанотрубки, именно, на поверхности графитовых электродах. Здесь используется струя, это принципиальное отличие. В зависимости от способа синтеза формируются структуры с другими свойствами. И мы нашли области применения для структур формируемых именно в наших условиях. Те, которые формируются в виде леса, это CVD- метод получения для нанотрубок в виде леса. То есть они сплошником стоят перпендикулярно к поверхности подложки. Проблема этих трубок в чем? Их сложно использовать в композите, они уже выстроены. А в композитах надо распределить ультрадисперсные эти частички на крупных частицах, например, керамики. Это уже проблемы.

**Лагарьков А.Н.**

Но они там прямые?

**Шавелкина М.Б.**

Прямые

**Лагарьков А.Н.**

Они там прямые, а у вас - кривые. Это разные свойства.

**Шавелкина М.Б.**

Мы тоже можем синтезировать прямые при использовании пиролиза сажи в присутствии катализатора. Их выход достаточно большой по отношению к дуговому методу - 29 массовых % в сажевом осадке. Их надо тоже выделять, это усложняет синтез. Но их много и они тоже прямые. Их плюс еще в том, что они с открытыми концами.

**Лагарьков А.Н.**

Спасибо.

**Председатель**

Есть еще желающие? Пожалуйста, Михаил Михайлович.

**Васильев М.М.**

Спасибо за интересный доклад. Меня интересует технология 2D печати на гибких подложках. Вы сказали, что печать ведется непосредственно струей, где нарабатывается углеродные наноструктуры, нет? Могли бы немножко пояснить?

**Шавелкина М.Б.**

В начале, мы синтезировали нанотрубки, нашли режим, когда можно получить наименьший размер. Для 2D печати нужно очень мелкие частицы.

В чем преимущество наших графенов? Сейчас используется именно расслоение графита, но при расслоении графита частицы имеют жесткие края, поэтому подвижность частиц меньше, чем у синтезированных в объеме - с круглыми краями. Мы нашли условия, когда можно получить от 60 до 80 нанометров в одной пачке, но все равно, поскольку струя,

есть некоторый разброс по размерам. Дальше происходит центрофугирование, отбрасывание наиболее крупных частиц 60 нанометров и формируются частицы в диапазоне от 5 до 20 нм. Эти частицы, на основе этих частиц уже создается суспензия на основе полимера, который применяется для 2D печати, но самое интересное. Что вот этого полимера достаточно лишь 5 % внутри этой структуры, чтобы эта система уже печаталась на полимере, пробовали еще на бумаге. Наносится, не растекается, и потом перегибали, практически, даже складывали.

### **Васильев М.М.**

Спасибо.

### **Председатель**

Есть еще желающие?

### **Киселев В.И.**

Есть промышленное производство или нужно создавать заново и в какие сроки?

### **Шавелкина М.Б.**

В настоящее время используются, как правило, нанотрубки выпускаемые компаниями OCSiAl, торговой марки TUBALL. В чем их отличие? Они выпускаются в виде суспензией с добавками, практически, 4 масс % ПАВ. Мы используем структуру без ПАВ. Но их трубки выпускаются, они используются по всему миру, компания имеет свои офисы в ряде стран.

### **Председатель**

Теперь члены совета участвующие по интернету могут также задать вопросы, пожалуйста. Есть желающие?

Судя по всему, желающих нет, тогда мы переходим к следующему пункту нашей повестке. Ученый секретарь, Алексей Владимирович зачитает отзывы и ответы.

### **Ученый секретарь**

Если позволите я буду сокращать, зачитывать не полностью, а останавливаться только на сути.

Заключение организации, где была выполнена диссертация – ОИВТ РАН. Замечаний нет, диссертация рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности – физика плазмы.

**Отзыв ведущей организации.** Это «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)». Отзыв написан директором Физтех-школы электроники, фотоники и молекулярной физики доктора физ.-мат.наук член-корреспондента РАН **Виктором Владимировичем Ивановым**, заверен ученым секретарем секции НТС - старшим научным сотрудником, кандидатом физ.-мат. наук Антоном Викторовичем Шадриним и утвержден проректором по научной работе Виталием Анатолиевичем Баганом.

В отзыве есть замечания. Сразу перейду к ним.

1. В работе разработан уникальный плазмохимический реактор, в котором за счет варьирования параметров возможен синтез широкого спектра углеродных кристаллических систем. Тем не менее, не были синтезированы наноалмазы и фуллерены, а последние, как известно, формируются в дуговом разряде.

2. Найдены закономерности влияния рода и расхода плазмообразующей системы, типа прекурсора углерода и его агрегатного состояния на структурно-морфологические свойства синтезированных материалов. В данном контексте было бы интересно знать как изменение мощности плазмотрона будет влиять на те же свойства.

3. При характеристике луковичных углеродных структур были бы более убедительны микроскопические изображения с большим разрешением.
4. В результате исследований показана возможность бескаталитического синтеза углеродных нанотрубок. Однако в работе не обсуждается механизм их образования. Отзыв положительный. Замечания не носят принципиальный характер. Не влияют на общую положительную оценку.

Кроме того, на автореферат поступило **9 отзывов**.

**(Первый отзыв).** Первый отзыв поступил из **Казанского национального исследовательского технического университета имени А. Н. Туполева** от член-корреспондента АН РТ, доктора физ.-мат. наук, профессора **Бориса Ахунвича Тимеркаева**. Есть два замечания.

1. При использовании углеродосодержащих газов в качестве плазмообразующего возможно отложение различных углеродных наноструктур и сажи на стенках расширяющегося анода. Из-за этого со временем канал будет сужен и затруднится работа плазмотрона, также будет образован шлейф углеродистых отложений на выходном отверстии плазмотрона. Каким образом удалось решить эти проблемы?
2. В работе в качестве плазмотрона для синтеза углеродных наноструктур выбран линейный плазмотрон с расширяющимся анодом. Из текста автореферата не понятно, чем обусловлен данный выбор и какие преимущества такого плазмотрона по сравнению с плазмотроном с цилиндрическим анодом. На какие процессы может повлиять расширение плазменного потока? К тому же в работе делается акцент на концентрирование плазменной струи.

Отзыв положительный, перечисленные замечания носят рекомендательный характер

**(Второй отзыв).** Перехожу к следующему отзыву на автореферат Марины Борисовны. Он получен от заведующего отделением физики плазмы и плазменных технологий **Института тепло и массообмена А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси**, доктора физ.-мат. наук, член-корреспондента НАН Беларуси **Валентина Мироновича Асташинского**. Отзыв положительный, есть два замечания.

1. Можно отметить отсутствие в автореферате (раздел 3.1) информации о методе определения концентрации электронов плазмы (вероятно, в связи с ограниченным объемом автореферата),
2. Использование при описании необходимого условия выполнения ЛТР некоторого смыслового жаргона: «...электронные столкновения преобладают над спонтанным испусканием...» – следовало бы указать, что частота электронных столкновений с тяжелыми частицами значительно превышает частоту спонтанного испускания.

Однако указанное замечание не может повлиять на положительную оценку.

**(Третий отзыв).** Перехожу к следующему отзыву на автореферат. Он получен от заведующего отделом химии функциональных материалов **Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН**, зав. лабораторией физикохимии наноматериалов, главного научного сотрудника, доктора физ.-мат. наук, профессора **Александра Владимировича Окотруба**. Отзыв положительный. Замечание есть, четыре штуки.

1. Не указаны режимы работы плазмотрона, напряжение, ток, частота для синтеза разных типов углеродных материалов. Не указано, каково влияние давления газа в разряде на морфологию частиц. Хотелось бы видеть оценку скорости формирования наночастиц разной морфологии.
2. В условиях высоких температур при воздействии потока высокоэнергетических электронов, электродуговом, лазерном значительная часть продуктов, синтезируемых углеродных наночастиц являются нанохорнами. Однако среди описанных в диссертации этот тип частиц не упоминаются.
3. Вызывают вопросы основные результаты и выводы, сформированные в заключении автореферата. Нечеткое заключение пункт 3. Неясно, что значит начальный состав газовой

фазы? Утверждение, что из пересыщенного пара  $C_2$  выпадает твердый осадок не раскрывает механизм образования углеродных наночастиц.

4. Пункт 5 заключения является довольно сложным для понимания. Не ясно, почему сажа использовалась как источник углерода, успевают ли частицы сажи за время пролета в плазматроне полностью испариться, или формирование наночастиц происходит на их основе при значительном нагреве? Почему были получены многослойные УНТ, тогда как указанный состав катализаторов позволяет получать однослойные УНТ? Утверждение, что УНТ могут быть получены без катализатора не верно. Зародышем формирования УНТ могут быть разные кластеры, в том числе и углеродные. Примером такого синтеза является формирование многослойных УНТ в депозите перенесенного углерода на катоде электродугового реактора.

Отзыв положительный, к защите рекомендуется.

**(Четвертый отзыв).** Перехожу к следующему отзыву. Отзыв получен от научного руководителя АО "НИИграфит" доктора технических наук **Нatalьи Юрьевны Бейлиной**. Указаны четыре замечания,

1. На стр. 3 диаметр нанотрубки обозначен как «...порядка нескольких атомов...». Автору следовало бы придерживаться метрической системы, даже с учетом сравнения нанотрубки с иглой атомного силового микроскопа.

2. На стр.4 отмечено, что синтез с применением плазмы часто дает побочные продукты в виде сажи, аморфного углерода и графитизированных частиц. Хотелось бы уточнить, что подразумевается здесь под графитизированными частицами, ведь сажа, нанотрубки и нановолокна не графитизируются и остаются аморфными даже после обработки до 2800 - 3000 °С. Здесь же, на стр.4 в задачах исследования отмечено, что автором ставилась задача получения «широкого ряда кристаллических углеродных систем». Из кристаллов, содержащих только углерод, известны алмаз и графит. Графен, углеродные нанотрубки, сажа, фуллерены, онионы к кристаллам не относятся.

3. На стр.5 среди решаемых задач обозначено «создание модели химической кинетики процессов разложения». Следует писать «Создание кинетической модели химического (или термохимического) процесса».

4. На стр.21 автореферата сорбционная емкость образцов графена при их удельной поверхности 250-500 м<sup>2</sup>/г обозначена как 1400 м<sup>3</sup>/г, не понятно по какому компоненту. Это, вероятно, вкралась ошибка в единицы измерения. Скорее, должно быть 1400-1700 г/г, если это по азоту, или примерно 1400 дм<sup>3</sup>/г.

Отзыв положительный. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности.

**(Пятый отзыв).** Переходим к следующему отзыву. Отзыв составил заведующий лаборатории № 30 физикохимии баротермических процессов **Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук**, главный научный сотрудник, доктор хим. наук **Георгий Анатольевич Падалко**. Отзыв положительный. Замечания есть.

1. В тексте автореферата указывается на равномерное распределение в керамике на основе карбида кремния углеродных нановолокон в виде жгутов, что должны иллюстрировать изображения рис. 21 и 22, однако этот экспериментальный факт затруднительно подтвердить приведенными в автореферате изображениями.

2. Для изучения микроструктуры композиционного материала «кубический нитрид бора + 5% УНТ» использовали сканирующую электронную микроскопию (рис.23), в то время как размеры элементов микроструктуры требуют более высокого разрешения при использовании просвечивающей электронной микроскопии.

Отмеченные недостатки не снижают общего положительного впечатления.

**(Шестой отзыв).** Следующий отзыв от д.ф.-м.н. **Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук** главного научного сотрудника **Сергея Андреевича Новопашина**. Отзыв положительный. Замечаний нет.

**(Седьмой отзыв).** Следующий отзыв ведущего научного сотрудника Центра Микротехнологии и Диагностики Санк-Петербургского государственного

электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), доктора физ.-мат. наук **Николая Игоревича Алексеева**. Отзыв положительный. Замечания есть.

1. Научные положения, выносимые на защиту, не имеют характера научных утверждений, т.е. не являют собой «глагола», а представляют некие словосочетания, смысл которых без ознакомления с диссертацией совершенно не ясен. Не читая диссертацию полностью, извлечь некоторую информацию можно лишь из выводов, которые, однако, традиционно считаются вторичными по отношению к основным положениям.

2. Среди этих научных положений при всей их краткости есть явно неряшливые формулировки вроде «химический кинетический механизм» (?).

3. При анализе конверсии различных углеводородов в направлении наноструктур автор использует схему «из 753-х реакций» между 120 компонентами. Сразу возникает вопрос, какой процент констант этих 753-х реакций известен хотя бы с приблизительным правдоподобием и не лучше было бы сделать схему на порядок проще, но способную наглядно передать суть дела.

4. В автореферате содержится некоторое количество загадочных формулировок, например, «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». В почти нечитаемой фразе содержится по крайней мере три положения, каждое из которых весьма спорно и явно требует аргументации. Азотные дефекты в графенах анализировались; из квантовохимического моделирования следует, что простое замещение практически не реализуется, возникающий дефект затрагивает по крайней мере 5-6 ближайших атомов и никак не может «не нарушать кристаллической структуры» и не «рассеивать носители».

5. Материал, полученный атом при использовании всех без исключения рабочих газов и обеспечивающий, по мнению автора, углеродные нанотрубки, выглядит на всех ТЕМ-снимках скорее как углеволокно. Во всяком случае, наличие канала надо обосновывать. То же, по сути, замечание, относится к “onions”, оболочка которых вовсе не выглядит как графито- или фуллереноподобные слои, скорее, как весьма аморфный материал.

**(Восьмой отзыв).** Мы выходим на финишную прямую. А следующий отзыв на автореферат получен от главного научного сотрудника **Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук**, доктора физ.-мат. наук, профессора **Леонида Александровича Чернозатонского**. Отзыв положительный, замечаний нет.

**(Девятый отзыв).** Последний отзыв. Отзыв получен от заведующей лабораторией «Графеновые нанотехнологии» **Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова**, доцента, кандидата физ.-мат. наук **Светланы Афанасьевны Смагуловой**. Отзыв положительный, замечаний нет.

### **Председатель**

Марина Борисовна, у вас есть возможность ответить на вопросы, заданные в письменной форме. Пожалуйста, кратко. Не вдаваться в детали особенно.

### **Шавелкина М.Б.**

Все замечания можно разделить на две группы: редакционные и по-существу. С теми, которые редакционные – я с ними согласна. Они улучшили бы текст. Но я бы хотела остановиться на якобы жаргонных выражениях, например, “химический кинетический механизм” –это литературное выражение, а “кинетика химической реакции” или “химическая кинетика”, то можно использовать оба выражения. Что касается вопросов по-существу. То здесь, тоже я согласна. Можно было бы провести дополнительные исследования. Единственно, я хотела бы остановиться на вопросе, касающемся выбора плазмотрона. Устойчивостью струи обусловлен данный выбор, что доказано многолетним применением этого устройства в РЖД. Преимущество - в значительном удельном

энерговкладе и высоком ресурсе, возможности увеличения расходных характеристик плазмотрона без увеличения скорости плазменного потока, что обеспечивает рост производительности установки.

### **Председатель**

Там один ядовитый вопрос, относительно того, что доказали ли Вы, что у Вас будут нанотрубки. Помните?

### **Шавелкина М.Б.**

Да, я, как раз, хотела на него ответить.

На слайде (слайд 2) представлены изображения синтезированных наноструктур в сравнении с литературными данными. Видно, что синтезированные структуры похожи на те, которые смоделированы. Чем отличаются углеродные нанотрубки от нановолокон? - механизмом роста. Нановолокна растут на грани, а нанотрубки - из графитизированной поверхности.

### **Председатель**

Спасибо. Сейчас мы переходим к следующему вопросу повестки дня,

Выступлениям официальных оппонентов. Первым я хочу попросить выступить Юрия Анатолиевича Лебедева из Института нефте-химического синтеза.

### **Лебедев Ю.А.**

Добрый день, коллеги! Если можно, я не буду читать отзыв, потому что он есть. По всем правилам представлен в совет. Буду, в общем, короток.

Актуальность темы совершенно очевидна, здесь не надо рассказывать. Сейчас тысячи работ посвящены получению наноструктур в плазме. Вот эта работа представляет некоторые результаты, полученные в этом плане с помощью дугового плазмотрона. Я не буду подробно рассказывать о главах, Марина Борисовна все рассказала. Можно разделить на две основные части. Первая касается физики плазмы. Это главы 2, 3 и 7, если я не ошибаюсь. Вторая часть, собственно, получение углеродных наноматериалов, Это главы 4, 5, 6 и 8. Они в общем-то, ну скажем так, неравновесные. Хотя бы потому, что в методах, которые используются для изучения плазмы, фактически, это один из главных методов спектроскопии. С ее помощью изучаются различные температуры. И в тоже время в остальных главах мы увидели список методов исследования углеродных структур, И просто огромный. Поэтому я.. мои замечания, если быть четким, касаются в основном физики плазмы. Потому что именно там я чувствую себя вполне квалифицированным. Тем более, что диссертация была у меня летом и я наслаждался чтением. Поэтому у меня там довольно много вопросов. Я их все читать не буду, потому что, когда Марина Борисовна будет отвечать, они их покажет, остановлюсь на некоторых, которые мне представляются важными. Вот, например, автор пишет, что наиболее простым способом создания экстремальных условий, является применение плазмотрона постоянного тока. Здесь у меня два вопроса: первый, что называются экстремальными условиями? Это обычный дуговой плазматрон, никакой экстремальности здесь нет. И второе, даже в той таблице, которую показывала Марина Борисовна, очень много работ получилось выше разрядных и, по моему мнению, все эти методы получились. И, конечно, можно реализовать в этих безэлектродных разрядах, то есть в чистых условиях, где наночастицы не загрязнены продуктами эрозии электродов. Значит, вот тут, по спектрам излучения. В спектре излучения наблюдаются линии азота, кислорода. И автор пишет "их наличие объясняется съемкой спектров при атмосферном давлении". Это непонятно, непонятно также то, что в спектре азота не наблюдается обычно регистрируемую полосу молекулярного азота и ионов. Есть ли этому какое-то объяснение? Значит, в главе 3-ей приведены параметры плазмы, нет данных, полученных в отсутствие ацетиленовой сажи. Тоже, на мой взгляд, важный вопрос. Мне кажется, что там в двух местах используется

равновесная модель. Мне не кажется, что это все не очень четко обосновано. Потому что, вот, например, результаты, полученные с помощью полос Свана дают 5000 градусов, что значительно меньше, чем других линий, поэтому говорить о равновесии вряд ли можно. И кроме того, для того чтобы, доказать равновесие надо было приводить какие-то соотношения, характерные для обмена энергией, тогда их можно было обосновать. И основной недостаток части диссертации, которая связана с определениями параметров плазмы, 3 глава, там нет сравнения с известными литературными данными. Работ по дуговому разряду множество и, мне кажется, что сравнение могло показать особенности использования автором плазмотрона или же показать, что такие же результаты можно получить в любом плазмотроне постоянного тока. Это, на мой взгляд, очень важно вот такие вот обобщения. Потом, где же образуются наночастицы в объеме или все же на поверхности, как доказывалось это, тоже не очень четко обосновано.

В 7-ой главе приводятся результаты расчетов. Там проводится одномерное моделирование, где плазма считается равновесной. Мне казалось что, казалось бы, что нужно учитывать здесь кинетическую модель плазмы, тогда эта модель была бы более обоснована. Тем более, что как я уже говорил, равновесность плазмы, на мой взгляд, не очень хорошо обоснована. И вторая часть связана с моделированием кинетики процессов для того, чтобы определить те частицы, из которых растет сажа. Ну, значит, проблема эта важная. Действительно, я здесь в качестве примера приведу вот что. С этими же проблемами сталкивались люди, которые занимаются получением алмазов. И долгое время там считалось, что частицы, из которых образуется алмаз, -  $\text{C}_2$ . В последнее время появилось уже много работ, где показано, что частицами, из которых образуется алмаз, является  $\text{C}_2$ . Сейчас идет борьба между этими двумя мнениями, но на мой то взгляд, ситуация там проще, что в одних условиях может быть один прекурсор, в других – другой. Ну, нельзя какого - то универсального. Здесь вещь гораздо более сложная, но, на мой взгляд, недостаток в том, что используется модель, а Марина Борисовна говорила, что основной продукт это углеродные частицы. Основной канал потерь частиц, это образование твердой фазы, модель твердофазная. В свое время мы столкнулись с этой проблемой, и когда мы учли в модели газофазной образование твердых частиц, ситуация резко изменилась. Главное, что изменилось, характерные времена процессов. Может быть не очень корректно говорить о модели, в которой не учитывается образование основных продуктов.

В 8-ой главе много разных перечисленных приложений и только в одном написано все 'впервые'. Мне вот непонятно, остальные, что делались другими людьми? Вопрос такой.

Ну и основной вопрос, который возникает после прочтения диссертации, это все же, мне казалось бы, что должно быть сравнение и вывод о каких- то общих положениях. Потому что после каждого вывода надо писать "получено в струе, образованной дугой постоянного тока". Если я не занимаюсь дугой постоянного тока, то мне не очень понятно, как я должен использовать результаты для своих целей. Получается, если я хочу получать нанотрубки, то должен разжиться плазмотроном постоянного тока, используемого для упрочнения колесных пар, тогда у меня все получится. Это, мне казалось, основной недостаток, это обобщение, оно было бы тут, но, тем не менее, тут много вопросов. Автор выполнил поставленную задачу, синтезировал материалы в плазменной струе и решил поставленную задачу. Поэтому, я считаю, автор достоин присуждения ученой степени. Спасибо.

### **Председатель**

Спасибо.

У Вас есть, что ответить на поставленные вопросы и замечания?

### **Шавелкина М.Б.**

Что касается вопроса по экстремальным условиям. Здесь можно объяснять двойко. С точки зрения физики плазмы под «экстремальными условиями» для исследуемых

плазмотронов постоянного тока понимаются такие режимы длительного поддержания высоких энергокладов установки, которые обеспечивают как высокую эффективность полной атомизации углеводородов в электрической дуге, так и высокую скорость образования центров нуклеации наноструктур ( $C_2$ ,  $C_2H...$ ) в реакторной зоне установки. Для движущейся плазменной среды это означает, что время ее пребывания в реакторе должно быть не менее, чем время протекания доминирующего процесса трехчастичной конверсии атомарного углерода. С другой стороны, термин «экстремальные условия» может использоваться также в сравнении с традиционными условиями химических реакций, где не учитывается квантовая энергетическая структура молекул и атомов. Что касается натекания. Здесь имеется в виду натекание атмосферных газов при работе установки без включения насоса. Удельную мощность на единицу объема мы посчитали. Да. Она не была введена. Ее значение составляет  $(10 \div 50) \text{ кВт/см}^3$ . К сожалению, исследования параметров плазмы в присутствии ацетиленовой сажи не проводились. Что касается 'впервые'. Практически все результаты получены впервые, а «обнаружено» использовалось как синоним. Эти результаты докладывались на конференциях, и они опубликованы.

Что касается локального термодинамического равновесия. То с его отсутствием не соглашусь. Да, этот вопрос, в целом, остается открытым. Тем не менее, у нас было получено при расчетах химической кинетики, что отдельные частицы находились в химическом равновесии, например,  $C_2$ . И в спектрах излучения, которые снимались на длине 20 мм от края сопла анода. Причем регистрация, одновременная поперечная регистрация спектров излучающих (возбужденных) атомов, ионов и молекул и возможность анализа их распределения по электронным, колебательным и вращательным степеням свободы позволяет судить о характеристических температурах этих частиц и их относительном пространственном расположении без процедуры Абелевских преобразований. При концентрации электронов выше  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  и температуре электронов порядка 15 кК для возбужденных состояний наблюдаемых спектральных линий атомов He I, C I и иона C II выполняются условия преобладания скорости ударного электронного возбуждения - деовозбуждения над скоростью их радиационного распада. Это условия частичного локального термодинамического равновесия. Спектроскопически измеренные значения колебательной и вращательной температур молекулы  $C_2$  составили 5000 К (энергия диссоциации 6.2 эВ), значительно превышающие измеренные температуры электронные  $Te(0)$ , не свидетельствуют об отсутствии в плазме ЛТР, - поскольку «хордовые» интенсивности не пересчитывались по Абелю, необходимо оценить область преимущественного высвечивания полос Свана. Поскольку молекулы  $C_2$  уже при температуре 8000 К полностью диссоциированы, мы делаем вывод о том, что регистрируемые полосы Свана с энергией возбуждения 2.48 эВ возбуждаются электронами с температурой электронов порядка (6000-4000)К, которая того порядка, что и вращательная, и излучают из кольцевой области на периферии разряда. Ряд характерных частот в диссертации приводится. В частности, в заключении к 3 главе: «Время выравнивания температуры электронов с температурой тяжелых частиц в бестоковой плазме, определяемое кулоновскими столкновениями электрон-ион углерода в приосевой плазме и упругими столкновениями электрон-атом He на периферии струи, составляет, соответственно, десятки наносекунд и десятые доли микросекунд».

По поводу многих работ. Да, достаточно, много работ, но в них исследовались условия, когда отдельно гелий, отдельно аргон и отдельно азот. Систематического исследования влияния разного типа плазмообразующих газов в одном генераторе не проводилось. Тем более, не исследовалось с добавками углеводородов и этанола. Что касается установки. Используемое устройство в работе достаточно давно применяется в других технологиях и по нему защищено несколько диссертаций, что подтверждает надежность полученных результатов.

Что касается синтеза в объеме. Это доказывает морфология структур. При росте на поверхности. Поверхность подготавливается отдельно для их роста. Здесь этого не было.

На деформированность указывает наличие пика D на КРС спектре. Кроме того, был проведен ряд экспериментов, если выключать плазмотрон, то в первый момент времени внутри реактора никаких структур не наблюдается. По истечению времени в реакторе находили структуры внутри проточного тракта. То есть это говорит, что синтез происходит не на поверхности, а в объеме.

### **Председатель**

Закончили?

### **Шавелкина М.Б.**

Да, но нет. Еще, что касается учитывания твердой фазы. Конверсия составляет 10 %, что не сильно повлияет на расчеты. Тем не менее, мы продолжаем исследование, и в дальнейшем будем проводить моделирование с учетом твердой фазы.

### **Председатель**

Спасибо, Марина Борисовна. Теперь я хочу предоставить слово официальному оппоненту Валерию Александровичу Титову из ИХР.

### **Титов В.А.**

Добрый день, уважаемые коллеги. Позвольте мне тоже воспользоваться правом - не читать все отзывы, а кратко остановиться на замечаниях и на констатирующей части, которая позволит мне резюмировать. Во - первых, я с огромным интересом прочитал результаты Марины Борисовны с большим количеством экспериментального материала и мне увиделось в этой работе, скажем так, три слоя. Слой первый - это, собственно, очень богатый экспериментальный материал, показывающий возможности синтеза различных углеродных наноструктур в плазмотроне постоянного тока. Причем, не просто возможности, а со скрупулёзным поиском тех диапазонов параметров, в котором преимущественно будут получаться те или иные структуры. Пока еще нет объяснения почему именно эти параметры приводят к этим структурам, но уже есть почва для того чтобы уже дать конкретные практические рекомендации по их синтезу. Второй слой. Сами по себе эти структуры ,наверно, были бы интересны, но незавершенный интерес, если бы из них нельзя было бы сделать материалы встроенные в какие - то уже работоспособные конструкции. И немалая часть работы с энтузиазмом была выполнена вместе с соавторами, показывающая, действительно, синтезированные с неплохой производительностью и выполненные структуры могут быть полезно использованы. Ну и третий слой. Слой, такой я бы сказал, наиболее физический. Это слой связан с тем, собственно, как эти структуры могут формироваться в условиях плазмы именно этого плазмотрона. И подход понятный. Первое. Ничего нельзя сказать об этом пока не будут известны физические характеристики плазмы. И этому была посвящена часть работы, тем измерениям, которые автор вместе с коллегами смогли выполнить, опираясь на методы эмиссионной спектроскопии. И вторая часть. При любом способе возбуждения плазмы мы не можем все, что хотели бы измерить. Много рассчитывается. Вторая часть - это была часть, связанная с расчетами. Конечно, кинетическая модель, которая была использована, содержала огромное количество реакций. И я слышал одно из замечаний к автореферату, что их было бы хорошо сократить. Но если бы автор со своими весьма компетентными и хорошо понимающими другими коллегами, сократила бы число до минимума, появился бы другой вопрос. А почему вы ,собственно, смотрели только эти реакции. Обычно сокращение реакций до минимального набора есть результат очень кропотливой и квалифицированной работы по отсеиванию тех, процессов, которые существенные, но не существенные именно для этих условий. Я считаю, что вот эта кинетическая модель, она пока на первой стадии находится, то есть авторы этой модели и исследователи, они прощупали относительные вклады тех или иных каналов на конкретных примерах с конкретными начальными составами. Но она может быть и развита, естественно. И вот

подчеркивая, завершая этот обзор, мое представление по работе можно сказать так: она, безусловно, имеет и научную значимость, она имеет внутреннюю логику, свое единство и практическую значимость, которая выражается, в частности, в том, что ряд решений были защищены патентами, то есть авторы прекрасно осознают их значимость и перспективы. Очень хотелось бы надеяться быстрой коммерциализации некоторых из этих решений. Теперь я перейду, с вашего разрешения, к некоторым замечаниям. Скажу так, что замечаний у меня немного, которые я зачту. Связано это с тем, что многие из вопросов по ходу оценки работы, мы в дискуссиях обсудили с соискателем. И, в общем - то, я не считаю нужным их чисто формально даже включать в отзыв. Нужно сказать, так что у меня очень высокое мнение об авторе работ, как о большом энтузиасте, энтузиасте, который к тому же очень бережно и уважительно относится к своим соавторам и коллегам. Даже вот тот раздел, где автор перечисляет своих коллег, с которыми вместе делали диссертацию, уже вызывает у меня глубочайшее уважение. И так замечания. Первое. Заголовок подраздела 2.3.3 «Газохроматографическое исследование состава выхлопных газов» на странице 64 мне показался неудачным, все - таки не выхлопные газы. Это газы после превращения на выходе из реактора. Второе. Вопрос, который уже звучал здесь. Почему в спектрах излучения плазмы азот в смесях с углеводородами на указанной странице, присутствуют линии атомов азота, но нет молекулярных полос. Мне действительно, как человек, который занимался плазмой, и даже очень неплохо, этот вопрос возник. Третье. Наверно, чисто формально, в таблицах 3.5 и 3.6 на страницах 92 и 93, присутствуют следующие продукты конверсии. Дальше я даю аббревиатуру, которая написана там, она не расшифрована. Четвертое. На странице 94 п.2 автор постулирует наблюдаемое различие в наблюдаемых интенсивностях полос Сван молекулы  $C_2$ , линии 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 так. С изменением состава и параметров плазмы могут изменяться скорости возбуждения излучающих состояний и даже механизмы их активации. Вопрос требует, на мой взгляд, дополнительного анализа, отдельного исследования. И пятое. В разделе 6.1 диссертации страница 188 автор пишет, что в составе синтезированного продукта приходится некоторое количество углеродных нановолокон, дальше аморфного углерода и какое-то количество актуальных графитизированных частиц. Вот, что имеется в виду, в данном случае, под графитизированными частицами. Ну, а в конечном итоге, понятно, что эти вопросы и замечания, никоим образом, не перечеркивают огромную выполненную работу. Просто они неизбежная часть оценки работы. Резюме такое. Диссертация, Марины Борисовны Шавелкиной, представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям положения о порядке присуждения ученой степени. А автор, Марина Борисовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности физика плазмы.

### **Председатель**

Спасибо, Валерий Александрович.

Вы можете ответить на вопросы.

### **Шавелкина М.Б.**

Отсутствие регистрируемых полос молекулярного азота и иона объясняется высокой температурой плазменной струи плазмотрона и диссоциацией азота. Что касается графитизированных частиц. Чем отличаются от графита? Это твердый углерод, содержащий слоистые частицы. То есть не полностью слоистые структуры, это был бы графит, а синтезированный твердый углерод имеет вкрапления слоистых частиц.

О распределении углерода.

Наблюдаемые на спектрограммах большие различия в соотношениях интенсивностей излучения возбужденных продуктов диссоциации для разных углеводородов, по нашему

мнению, являются свидетельством разнообразия, как преимущественных механизмов, так и скорости плазмохимического образования и гибели, в том числе и излучающих углеродосодержащих компонент.

### **Председатель**

Спасибо. Теперь слово предоставляется официальному оппоненту Владимиру Владимировичу Рыбкину. Дистанционно.

### **Рыбкин В.В.**

Уважаемые коллеги, хотел бы высказать признание совету за возможность выступить официальным оппонентом по интересной для меня работы. Хочу сказать, что все, практически, положительное высказано до меня. Поэтому я постараюсь быть кратким. Конечно, работа актуальна. Актуальность ее не вызывает сомнений, потому что вопросы получения новых материалов были актуальными, остаются актуальными и еще будут актуальны. Особенно, что касается применения физических методов стимулирования протекания химических реакций - относительно новое. Несомненно, в работе есть значимость, о которой много говорили. Она содержит теоретическую значимость и практическую значимость, которую перечислять не буду, но которая в отзыве отражена. В отзыве также есть по главам разбор всей диссертации. Но вы слушали это в докладе. Смысла это представлять нечего. Хочу сказать, что все представленные работы опубликованы в большом количестве научных статей, как в наших и в зарубежных, которые входят в WOS и Scopus, рекомендованы ВАК. Также по работе получено одно свидетельство и шесть патентов. Она очень хорошо апробирована на конференциях самого разнообразного уровня, включая и зарубежные. Я перейду к замечаниям, которые не слишком сильные, но кое-что все-таки есть. Замечание первое, оно, скорее, формальное. Кое-где автор в тексте напечатанной диссертации приводит нестандартное написание формул химических соединений. (например, N с высокой 2 вместо N с подстрочной 2, C с высокой 2 вместо C с подстрочной 2 и др.). Кроме того, название некоторых химических соединений почему-то приводится на английском языке. Хотя диссертация написана на русском языке. Второе. В тексте включены жаргонные и не очень понятные высказывания. Ну, например, РФЭС спектр разложения графена. Вообще-то, разлагается не графен, а сам спектр разлагается. Практическая значимость. 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 молекулы C<sub>2</sub> на максимальном уровне." Тоже не очень хорошо. Правильнее было бы написать, что этот режим можно контролировать по интенсивности излучения полос системы Свана молекулы C<sub>2</sub>. Неясно также, что такое максимальный уровень. К сожалению, в автореферате не указано, по какому газу определялась удельная поверхность и размер пор. Есть много методов. Есть адсорбция азота, есть адсорбция других газов. Но в тексте диссертации такие сведения есть. Четвертое. Диссертант пишет, что "у спектральных линий анализировалась их интенсивность и контур... Из контуров определялись концентрации электронов и температуры тяжелых частиц (атомов и ионов)". Непонятно, как это делалось, так как контур линии зависит от двух параметров. От концентрации электронов и температуры газового элемента. Полуширина одна, а неизвестных - две. Может, использовались полуширины сразу нескольких линий? В описании методики, это пятое замечание, в общем-то, довольно коротко описано как определялась колебательная и вращательная температура по полосам излучения Сван. Я бы указал программный продукт, который использовался при определении колебательных и вращательных температур по полосам излучения Свана. Ясно, что это труд не самого автора, а продукт был готовый. Ну и шестое. К сожалению, не для всех найденных в работе величин, которые представлены в диссертации, приводит погрешности их определения. Их надо было все-таки

зафиксировать. Хочу сказать. Что все перечисленные замечания носят скорее рекомендательный характер и не снижают общей значимости диссертационной работы. И автореферат отражает основное содержание диссертации. Поэтому я считаю, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным в пункте 9 Положения. А ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы. Спасибо.

### **Председатель**

Спасибо Владимир Владимирович.

Марина Борисовна, есть что ответить?

### **Шавелкина М.Б.**

Что касается спектров. Анализировались линии водорода серии Бальмера для определения концентрации электронов. Температура тяжелых частиц оценивалась из контура линии гелия по доплеровской компоненте ее гауссовой полуширины.

Об используемой программе. Лицензионная программа Spec Air.

Что касается точности. Точность определения параметров связана непосредственно с приборами, которые использовались в экспериментах, основанных на разных физических принципах. При исследовании спектров излучения погрешность их регистрации составила 0.2-0.3 нм. Для обобщения результатов использовались статистические данные. Для исследования поверхностных свойств использовался метод БЭТ и Лимитированного испарения.

### **Председатель**

Спасибо. Сейчас у нас время для дискуссий. Сначала я хочу предоставить слово Равилю Хабибуловичу Амирову. Научному консультанту этой диссертации.

### **Амиров Р.Х.**

Я не буду говорить о самой работе, потому что во многих публикациях я соавтор. Я о личных качествах. Прежде всего, скажу Марины Борисовны. Отмечу первое обстоятельство, она очень умела всегда, ставить конкретные задачи. И поставив конкретную задачу, решала эту задачу в максимально короткие сроки. Знаете, как охотник, который уже увидел добычу, и ничто его уже не могло бы его остановить. Вот это ее целеустремленность, такая самоотдача, вплоть, так сказать, ни выходных, ни праздников. Иногда меня это даже поражало. И при написании статьей такая скорость не считалась.. Принадлежит к такой школе, где это надо было делать более степенно. И, тем не менее, вот это качество, такая целеустремленность, самоотдача она подкупает. Многие люди, которые работали с Мариной Борисовной, они, конечно, попадали под влияние вот такой самоотверженности.

И второй пункт, который я бы хотел кратко отметить. Это ее организационные способности. Она выполнила большой объем работы, привлекая лучших специалистов, ставя перед ними и решая вместе с ними конкретные задачи. То есть вы можете там посмотреть список публикаций, и увидеть, например, из ОИВТ РАН, там достаточно много уважаемых наших докторов наук и т.д. Так сказать, часто эти коллективы рождались на энтузиазме. Потому что, собственно говоря, источников финансирования, как правило, являлось только РФФИ, ну и госбюджет. Поэтому вот ее отношение к делу: она заражала очень многих людей, и они, многие, помогали, ну фактически, так сказать, за научный интерес. Вот эти два обстоятельства и, конечно, большой объем работы, который она выполнила. Многие вещи на самом деле в диссертацию не вошли. Они мне показались спорными. Это связано с теми термодинамическими анализами. Но, тем не менее, они тоже полезны, но это достаточно большой кусок работы, тем не менее, по моей рекомендации Марина Борисовна это не включила. Ну и многие технологические вопросы

тоже были опущены, потому что, на самом деле, Марина Борисовна при демонстрации использования наноструктур сама непосредственно участвовала в самих технологических проблемах. Как, собственно, говоря, полученные наноструктуры ввести в соответствующие там композиты или как там для 2D печати подготовить соответствующие эмульсии и т.д. Я призываю Диссертационный Совет голосовать «ЗА». Вопрос, например, для меня совершенно очевидный, что мы имеем готового доктора наук, который самостоятельно решает задачи. Может их ставить, может организовывать творческие коллективы и руководить ими.

### **Председатель**

Спасибо Равиль Хабибулович. Кто еще хотел бы высказать свое мнение? Пожалуйста. Леонид Михайлович!

### **Василяк Л.М.**

Уважаемые коллеги, я, как член экспертной комиссии, внимательно ознакомился с диссертацией и она мне очень понравилась. Я должен сказать, что мы в свое время интересовались вопросами создания, то есть синтеза графитов в состоянии сталактитов, то есть просто-напросто полимерных ниточек. И даже вот, казалось бы, такая задача получения только одного компонента, она показала насколько это сложно решить в дуговых разрядах. А вот сегодня мы видим, что нам продемонстрировали различные компоненты. Ну вот: во - первых графен в  $sp$  –гибридизации и другие различные компоненты, промежуточные  $sp^2$ ,  $sp^3$ , и мы видим, что для каждого из этих продуктов найдены оптимальные условия, не только дуговые, но и по параметрам катализаторов и так далее. Конечно, это очень сложная работа, ее не возможно было бы решить, конечно, без хорошего научного подхода. Еще я бы хотел обратить на одно обстоятельство, которое здесь, к сожалению, не прозвучало, что все эти исследования выполнены на очень мощном плазмотроне. То есть авторы, в данном случае, Марина Борисовна, но и коллектив который был, они сознательно пошли вот в самом начале исследований не делать лабораторную модель в чистых условиях, а взять некую машину, на которой потом можно будет промышленным образом получать продукт. И, конечно, работать на больших мощностях, с большими градиентами и потом все это объяснять, это абсолютно по сложности на порядок и даже больше. На сегодня мы видим, что в ОИВТ РАН есть такая установка, которая позволяет промышленно получать нужный компонент и в килограммах, и мешками, так сказать. Есть специалист, который это сделал и получил, и можно сказать, что по объему выполненных исследований и по полученным результатам это, конечно, очень хорошая докторская диссертация. И, несомненно, Марина Борисовна заслуживает присуждения докторской степени. Я призываю Совет проголосовать «ЗА».

### **Председатель**

Есть еще желающие выступить?

Может быть, кто-то дистанционно хочет сказать что ни будь?

Ну, если желающих больше нет, то мы можем предоставить слово Марине Борисовне, с заключительным словом.

### **Шавелкина М.Б.**

Я хотела поблагодарить за огромную работу надо мной, которую провел Равиль Хабибулович. Благодаря его наставлениям получилась работа. А так же хотела выразить благодарность за участие в формировании этой работы Елену Александровну Филимонову, Дмитрия Кавыршина, Валерия Федоровича Чиннова, Алексея Николаевича Бочарова, а также сотрудников лаборатории, возглавляемую Школьниковым Евгением Иосифовичем, сотрудников лаборатории Александра Юрьевича Долгобородова, В частности, Татьяна Ивановна Бородина очень сильно мне помогла в рентгеноструктурных анализах, в их трактовке. Поэтому практически все результаты являются доказуемые и

доказуемые, что это кристаллические структуры. Также я хотела бы поблагодарить Игоря Васильевича Билеру, который помог с газохроматографическим анализом, идентифицировать конкретные структуры и подтвердить те результаты, которые затем сопоставлялись с расчетами химической кинетики. И своих оппонентов, за то, что внимательно изучили мою работу и сделали очень интересные замечания, и задали вопросы, которые в дальнейшем помогут развивать это направление исследования. С учетом полученных замечаний создавать новые направления. Так же я хотела поблагодарить всех, кто пришел на мою защиту, выслушал мой доклад и всех членов ученого совета.

### **Председатель**

Хорошо. Теперь, прежде, чем перейти к голосованию. Я хочу попросить Алексея Владимировича сказать несколько слов о процедуре.

### **Ученый секретарь**

Дорогие коллеги, так как наше заседание проводится в комбинированном очно-дистанционно режиме. Голосование проводится с использованием телекоммуникационных систем. Для того, чтобы проголосовать всем присутствующим очно-дистанционно нужно войти под своим логином и паролем на сайт ОИВТ РАН с мобильного телефона или с одного из компьютеров в зале и проголосовать. Прошу всех приступить к голосованию. *(проводится процедура тайного голосования)*

### **Председатель**

Члены ученого совета, внимание! Результаты голосования!

### **Ученый секретарь**

Проголосовали все присутствующие сегодня. Сегодня участвовало 23 члена диссертационного совета. Из них 12 очно. 5 – членов диссертационного совета по профилю. Дистанционно участвовало 11 членов диссертационного совета. Из них по профилю - 6. Всего по профилю - 11. Результаты голосования. 23 - За, 0 - против, 0-воздержались. Прошу проголосовать за утверждение. Есть против? Нет. Воздержавшиеся? Нет. Тогда результаты голосования утверждаю. Поздравим. Тогда я передаю слово председателю для утверждения заключения.

### **Председатель**

Итак. У нас есть проект заключения. Я надеюсь, что все ознакомились и если есть какие-то замечания - быстро сформулировать их. Диссертанта прошу сюда, чтобы все это зафиксировать. Потом внести исправления в готовый текст. Пожалуйста.  
*(Члены диссертационного совета обсуждают проект заключения).*

### **Левашов П.Р.**

Первая страница- есть опечатка. Надо ее исправить. В 85 году окончила Менделеевский и аспирантуру.

### **Председатель**

Михаил Михайлович, Вы хотели?

### **Васильев М.М.**

Да. У меня тоже есть. Исправить заместителя диссертационного совета - Храпак, а не Андреев. 10-ая страница. Значения полученных «...», здесь фраза: «Диапазон осевых температур плазмы», нужна конкретика.

## Председатель

Участники дистанционно, нет никаких замечаний? Ну, все. Тогда на этом мы данный вопрос закрываем. И только проголосовать за принятие такого проекта заключения. Кто за? Против? Нет. Воздержался? Единогласно. (*Проект заключения принят единогласно*).

Все, окончательно Вас поздравляем с успешной защитой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.193.01 (Д 002.110.02), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 05.10.2022 г. № 22

О присуждении Шавелкиной Марине Борисовне, гражданке Российской Федерации ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока» по специальности 1.3.9 – физика плазмы принята к защите 15.06.2022г., (протокол заседания № 9) диссертационным советом 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, (495) 485-8345, jiht.ru), утвержденного Приказом Министерства образования и науки Российской Федерации № 86/нк от 26.01.2021г.

Соискатель Шавелкина Марина Борисовна, 1962 года рождения, в 1985 году окончила Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева.

В 1990 году окончила очную аспирантуру Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева.

Диссертацию (для служебного пользования) на соискание ученой степени кандидата технических наук защитила в 1992 году на закрытом диссертационном совете, созданном на базе Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, по специальности – 05.27.06, протокол №9 от 24 декабря 1992 года. Диплом кандидата технических наук № 01129.

Работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории № 2.3 – плазмы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории № 18 - плазменных технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук.

Научный консультант доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией № 2.3 – плазмы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук Амиров Равиль Хабибулович.

Официальные оппоненты:

- главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (г.Москва), доктор физико-математических наук Лебедев Юрий Анатольевич;

- главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (г.Иваново), доктор физико-математических наук Титов Валерий Александрович;

- главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (г.Иваново), доктор физико-математических наук, профессор Рыбкин Владимир Владимирович

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (г. Долгопрудный) в своем положительном отзыве, подписанном директором Физтех-школы электроники, фотоники и молекулярной физики д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН Ивановым В.В. указала, что научная значимость работы заключается в создании новой экспериментальной методике селективного синтеза углеродных наноструктур в плазменном потоке, для которого определен состав, температура и концентрация электронов. Предложена модель реактора для определения профиля температур и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменного потока. Предложены модели химической кинетики процессов конверсии смесей пропан/бутан/ гелий и метан/ азот. Полученные результаты имеют важное значение для развития плазмохимии в области синтеза углеродных наноструктур с заданными характеристиками.

Соискатель имеет 45 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 43, из них в рецензируемых научных изданиях 43 работ.

1. 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 // *J. Diamond and Related Materials*. – 2022. – V. 123. 1088442.
2. 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 Chemistry and Plasma Processing*. – 2021. V. 41. P. 171 – 189.
3. 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.
4. 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.
5. Шавелкина, М. Б., Амиров Р. Х., Кавыршин Д. И., Чиннов В. Ф. Спектроскопическое исследование плазменной струи гелия с добавками углеводородов // *Теплофизика высоких температур*. – 2020. – Т. 58, № 3. – С. 327 – 335.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева»** (зав. кафедрой общей физики чл.-корр. АН РТ, д.ф.-м.н., профессор Тимеркаев Борис Ахунович) – отзыв положительный с вопросами:  
- При использовании углеродосодержащих газов в качестве плазмообразующего возможно отложение различных углеродных наноструктур и сажи на стенках расширяющегося

анода. Из-за этого со временем канал будет сужен и затруднится работа плазматрона, также будет образован шлейф углеродистых отложений на выходном отверстии плазматрона. Каким образом удалось решить эти проблемы?

- В работе в качестве плазматрона для синтеза углеродных наноструктур выбран линейный плазматрон с расширяющимся анодом. Из текста автореферата не понятно, чем обусловлен данный выбор и какие преимущества такого плазматрона по сравнению с плазматроном с цилиндрическим анодом. На какие процессы может повлиять расширение плазменного потока? К тому же в работе делается акцент на концентрирование плазменной струи.

**2. Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова» Национальной академии наук Беларуси** (заведующий отделением физики плазмы и плазменных технологий чл.-корр. НАН Беларуси д.ф.-м.н. Асташинский Валентин Миронович.) – отзыв положительный, с замечаниями:

- В качестве замечаний можно отметить отсутствие в автореферате (раздел 3.1) информации о методе определения концентрации электронов плазмы (вероятно, в связи с ограниченным объемом автореферата),

- использование при описании необходимого условия выполнения ЛТР некоторого смыслового жаргона: «...электронные столкновения преобладают над спонтанным испусканием...» – следовало бы указать, что частота электронных столкновений с тяжелыми частицами значительно превышает частоту спонтанного испускания.

**3. Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» Госкорпорации Росатом** (Научный руководитель АО "НИИГрафит" д.т.н. Бейлина Наталья Юрьевна) – отзыв положительный, с замечаниями:

- На стр. 3 диаметр нанотрубки обозначен как «...порядка нескольких атомов...». Автору следовало бы придерживаться метрической системы, даже с учетом сравнения нанотрубки с иглой атомного силового микроскопа.

- На стр.4 отмечено, что синтез с применением плазмы часто дает побочные продукты в виде сажи, аморфного углерода и графитизированных частиц. Хотелось бы уточнить, что подразумевается здесь под графитизированными частицами, ведь сажа, нанотрубки и нановолокна не графитизируются и остаются аморфными даже после обработки до 2800 - 3000 °С. Здесь же, на стр.4 в задачах исследования отмечено, что автором ставилась задача получения «широкого ряда кристаллических углеродных систем». Из кристаллов, содержащих только углерод, известны алмаз и графит. Графен, углеродные нанотрубки, сажа, фуллерены, онионы к кристаллам не относятся.

- На стр.5 среди решаемых задач обозначено «создание модели химической кинетики процессов разложения». Следует писать «Создание кинетической модели химического (или термохимического) процесса».

- На стр.21 автореферата сорбционная емкость образцов графена при их удельной поверхности 250-500 м<sup>2</sup>/г обозначена как 1400 м<sup>3</sup>/г, не понятно по какому компоненту. Это, вероятно, вкралась ошибка в единицы измерения. Скорее, должно быть 1400-1700 г/г, если это по азоту, или примерно 1400 дм<sup>3</sup>/г.

**4. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)** (Зав. отделом химии функциональных материалов, зав. лабораторией физикохимии наноматериалов, главный научный сотрудник, д.ф.-м.н., профессор Окотруб Александр Владимирович) - отзыв положительный, с замечаниями:

- Не указаны режимы работы плазматрона, напряжение, ток, частота для синтеза разных типов углеродных материалов. Не указано, каково влияние давления газа в разряде на морфологию частиц. Хотелось бы видеть оценку скорости формирования наночастиц разной морфологии.

- В условиях высоких температур при воздействии потока высокоэнергетических электронов, электродуговом, лазерном значительная часть продуктов, синтезируемых

углеродных наночастиц являются нанохорнами. Однако среди описанных в диссертации этот тип частиц не упоминаются.

- Вызывают вопросы основные результаты и выводы, сформированные в заключении автореферата:

1) Нечеткое заключение пункт 3. Неясно, что значит начальный состав газовой фазы? Утверждение, что из пересыщенного пара  $C_2$  выпадает твердый осадок не раскрывает механизм образования углеродных наночастиц.

2) Пункт 5 заключения является довольно сложным для понимания. Не ясно, почему сажа использовалась как источник углерода, успевают ли частицы сажи за время пролета в плазматроне полностью испариться, или формирование наночастиц происходит на их основе при значительном нагреве? Почему были получены многослойные УНТ, тогда как указанный состав катализаторов позволяет получать однослойные УНТ? Утверждение, что УНТ могут быть получены без катализатора не верно. Зародышем формирования УНТ могут быть разные кластеры, в том числе и углеродные. Примером такого синтеза является формирование многослойных УНТ в депозите перенесенного углерода на катоде электродугового реактора.

**5. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН)** (Главный научный сотрудник лаборатории акустической микроскопии, д.ф.-м.н., профессор Чернозатонский Леонид Александрович) - отзыв положительный, без замечаний.

**6. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН)** (Ведущий научный сотрудник лаборатории разреженных газов д.ф.-м.н. Новопашин Сергей Андреевич) - отзыв положительный, без замечаний.

**7. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»** (Ведущий научный сотрудник Центра Микротехнологии и Диагностики д.ф.-м.н. Алексеев Николай Игоревич) - отзыв положительный, с замечаниями:

- Научные положения, выносимые на защиту, не имеют характера научных утверждений, т.е. не являются «глагола», а представляют некие словосочетания, смысл которых без ознакомления с диссертацией совершенно не ясен. Не читая диссертацию полностью, извлечь некоторую информацию можно лишь из выводов, которые, однако, традиционно считаются вторичными по отношению к основным положениям.

- Среди этих научных положений при всей их краткости есть явно неряшливые формулировки вроде «химический кинетический механизм» (?).

- При анализе конверсии различных углеводородов в направлении наноструктур автор использует схему «из 753-х реакций» между 120 компонентами. Сразу возникает вопрос, какой процент констант этих 753-х реакций известен хотя бы с приблизительным правдоподобием и не лучше было бы сделать схему на порядок проще, но способную наглядно передать суть дела.

- В автореферате содержится некоторое количество загадочных формулировок, например, «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». В почти нечитаемой фразе содержится по крайней мере три положения, каждое из которых весьма спорно и явно требует аргументации. Азотные дефекты в графенах анализировались; из квантовохимического моделирования следует, что простое замещение практически не реализуется, возникающий дефект затрагивает по крайней мере 5-6 ближайших атомов и никак не может «не нарушать кристаллической структуры» и не «рассеивать носители».

- Материал, полученный атом при использовании всех без исключения рабочих газов и обеспечивающий, по мнению автора, углеродные нанотрубки, выглядит на всех ТЕМ-снимках скорее как углеволокно. Во всяком случае, наличие канала надо обосновывать. То же, по сути, замечание, относится к “onions”, оболочка которых вовсе не выглядит как графито- или фуллереноподобные слои, скорее, как весьма аморфный материал.

**8. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова»** (Зав. лабораторией «Графеновые нанотехнологии», доцент, к.ф.-м.н. Смагулова Светлана Афанасьевна) - отзыв положительный, без замечаний.

**9. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)** (Зав. лаборатории физикохимии баротермических процессов, главный научный сотрудник, д.х.н. Падалко Георгий Анатольевич) - отзыв положительный, с замечаниями.

- В тексте реферата указывается на равномерное распределение в керамике на основе карбида кремния углеродных нановолокон в виде жгутов, что должны иллюстрировать изображения рис. 21 и 22, однако этот экспериментальный факт затруднительно подтвердить приведенными в реферате изображениями.

- Для изучения микроструктуры композиционного материала «кубический нитрид бора + 5% УНТ» использовали сканирующую электронную микроскопию (рис.23), в то время как размеры элементов микроструктуры требуют более высокого разрешения при использовании просвечивающей электронной микроскопии.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается:

Основными направлениями деятельности д.ф.-м.н. Лебедева Юрия Анатольевича являются исследования в области физики и химии плазмы, создания химических реакторов на базе различных энергетических установок, газоразделительных мембран и др.

1. Lebedev Yu. A. Microwave Discharges in Liquid Hydrocarbons: Physical and Chemical characterization // *Polymers*, 2021, V. 13, Issue 11, 1678;

2. Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epshtein I. L. Addendum: Effect of charging solid particles on their growth process and parameters of microwave discharge in liquid n-heptane // *Plasma Sources Science & Technology*, 2021, V. 24, Issue 5, P. 059401;

3. Epshtein I. L., Lebedev Yu. A., Tatarinov A.V., and Bilera I.V. 0D kinetic model for the microwave discharge in liquid n-heptane including carbonaceous particles production // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018, V. 51, P. 214007.

Титов Валерий Александрович, д.ф.-м.н., является признанным специалистом в области плазмохимии, а также крупным специалистом по применению плазмы для модификации различных материалов, в том числе в области медицины и экологии.

1. Khlyustova A., Sirotkin N., Naumova I., Tarasov A., Titov V. Solution Plasma Processing as an Environmentally Friendly Method for Low-Molecular Chitosan Production // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2022, V. 42, № 3, P. 587–603;

2. Sirotkin N.A., Khlyustova A.V., Titov V.A., Agafonov A.V. The Use of a Novel Three-Electrode Impulse Underwater Discharge for the Synthesis of W-Mo Mixed Oxide Nanocomposites // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2022, V. 42, №1, P. 191–209;

3. Sirotkin N.A., Gurina D.L., Khlyustova A.V., Costerin D. Yu., Naumova I.K., Titov V.A., Agafonov A.V. Experimental and computational investigation of polylactic acid/silver-NP nanocomposite with antimicrobial activity prepared by plasma in liquid // *Plasma Processes and Polymers*. 2021. V. 18. № 2. P. 2000169.

Доктор химических наук, профессор, почетный работник высшего образования РФ Рыбкин Владимир Владимирович является признанным специалистом в области физической химии неравновесной плазмы низкого давления, руководит экспериментальным исследованием и моделированием физико-химических процессов в неравновесной плазме в кислороде, воздухе, смесях кислород-азот и некоторых других

газах, а также изучением процессов взаимодействия активных частиц плазмы с полимерами и материалами на их основе, включая текстильные материалы.

1. Dmitriy A. Shutov, Kristina V. Smirnova, Alexander N. Ivanov & Vladimir V. Rybkin Factors Governing the Formation of Oxygen-Containing Copper Powders in a Plasma-Solution System // Plasma Chem Plasma Process. 2022, V. 42, 179–190 ;

2. Andreiy A. Gushchin, Grigoriy I. Gusev, Vladimir I. Grinevich, Tatiana V. Izvekova, Elena Yu. Kvitkova & Vladimir V. Rybkin Destruction of 2,4-Dichlorophenol in Water Solution Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD // Plasma Chem Plasma Process. 2021, V. 41, 421–431;

3. Andreiy A. Gushchina, Vladimir I. Grinevich, Tatyana V. Izvekova, Elena Yu. Kvitkova, Kseniya A. Tyukanova, Vladimir V. Rybkin Decomposition of carbon tetrachloride under the action of a dielectric barrier discharge of atmospheric pressure in an oxygen atmosphere // Chemosphere. 2021, V. 270, 129392.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ). Исследования в МФТИ охватывают широкий круг областей теоретической и экспериментальной физики, энергетики и биомедицины, химии и прикладной математики. В лабораториях Физтех-школы электроники, фотоники и молекулярной физики (ФЭФМ) ведутся интенсивные работы по нанотехнологиям, в том числе базирующихся на применении плазмы.

1. Иванов В.В., Ефимов А.А., Мыльников Д.А., Лизунова А.А.. Синтез наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде и их потенциальные применения // Журнал физической химии, Том 92, номер 3. с. 1-7, 2018;

2. Mylnikov D., Efimov A., Ivanov V. Measuring and optimization of energy transfer to the interelectrode gaps during the synthesis of nanoparticles in a spark discharge // Aerosol Science and Technology, V. 53.12, 1393-1403, 2019;

3. Lizunova A., Mazharenko A., Masnaviev B., Khramov E., Efimov A., Ramanenka A., Shuklov I., Ivanov V. Effects of Temperature on the Morphology and Optical Properties of Spark Discharge Germanium Nanoparticles. Materials, 13(19), 4431, 2020.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований, установлено следующее:**

- Найдены условия для селективного синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов, при конверсии прекурсоров углерода в различном агрегатном состоянии в плазменных струях, генерируемых плазмотроном постоянного тока.

- Исследованы спектральные характеристики плазменных струй гелия, аргона и азота при конверсии в них углеводородов и этанола для синтеза углеродных наноструктур в интервале 220 - 1000 нм на расстоянии до 20 мм от сопла анода плазмотрона и по ним определены характеристики плазмы.

- Определен механизм образования газовых предшественников углеродных наноструктур при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия и метана в плазме азота с учетом профиля температур вдоль оси плазменного потока.

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

- Найдены условия для синтеза нанокompозита медь/графен на основе эффекта эрозии медного анода плазмотрона.

- Исследованы области практических применений полученных углеродных наноматериалов.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

- получены новые экспериментальные данные для развития исследований в области синтеза углеродных наноструктур в плазменных условиях. Установлена зависимость структурно-морфологических свойств синтезированных материалов от рода и расхода

плазмообразующего газа, типа и расхода прекурсора углерода, его агрегатного состояния и давления в реакторе;

- определен механизм образования газовых предшественников углеродных наноструктур при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия и метана в плазме азота, установлена область температур (2500 - 3500 К), в которой образуется перенасыщенный пар  $C_2$  и установлена важная роль реакций с участием  $C_2H$ , которые приводят к образованию перенасыщенного пара  $C_2$ ;

- определены состав, температура и концентрация электронов плазменных струй гелия, аргона и азота с добавками углеводородов и этанола для синтеза углеродных наноструктур в объеме;

- 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 в плазме 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.

Значение полученных соискателем результатов **исследования для практики подтверждается** тем, что:

- предложена модель реактора для определения профиля температур и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменного потока;

- найденный диапазон температур 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;

- установлена удельная мощность дуги ( $10^4$  Вт/см) и концентрация электронов ( $10^{16}$  см<sup>-3</sup>) в плазменных струях гелия, аргона и азота, генерируемых плазмотроном постоянного тока, при добавлении углеводородов при синтезе графена и углеродных нанотрубок;

- 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  $Y_2O_3$ , при котором достигается максимальное содержание многостенных углеродных нанотрубок в депозите; найдены условия для предельной интеркаляции водородом многослойного графена, 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 рН- 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 применен 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;

- установлено, что синтезированный в объеме 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.

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.).

**Оценка достоверности результатов** исследования выявила, что достоверность полученных результатов основывается на комплексном подходе в исследованиях и подтверждается проведением измерений на современном поверженном оборудовании по стандартным методикам с анализом погрешностей измерений. Измерения многократно проводились на большом количестве экспериментальных образцов и показали хорошую воспроизводимость и соответствие литературным данным.

**Личный вклад соискателя** в работы, вошедшие в диссертацию, является определяющим. Разработка экспериментальной установки, подбор соответствующего экспериментального оборудования проходили при непосредственном участии автора. Автор руководил проведением всех экспериментальных исследований, анализировал полученные результаты, а также принимал активное участие в интерпретации и публикации данных.

Апробация результатов исследования проводилась на 78 российских и международных конференциях и симпозиумах.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Шавелкина Марина Борисовна в ходе заседания ответила на задаваемые ей вопросы, привела собственную аргументацию и согласилась с замечаниями.

На заседании от 05.10.2022 г. диссертационный совет принял решение: за решение ряда научных проблем, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны, присудить Шавелкиной Марине Борисовне ученую степень доктора физико-математических наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы.

При проведении тайного голосования Диссертационный совет в количестве 12 человек, из них очно: 5 докторов наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 6 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника, дистанционно 11 человек: 6 докторов наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 5 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника, участвовавших в заседании, из 31 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 23 против 0, недействительных бюллетеней - 0.

Зам. председателя диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02)  
д.ф.-м.н., профессор

Храпак А.Г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02)  
к.ф.-м.н.

Тимофеев А.В.  
05.10.2022 г.

