

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«**Московский физико-технический институт**
(национальный исследовательский университет)»
(МФТИ, Физтех)

Юридический адрес: 117303, г. Москва,
ул. Керченская, дом 1А, корпус 1
Почтовый адрес: 141700, Московская обл.,
г. Долгопрудный, Институтский переулок, дом 9
Тел.: +7 (495) 408-42-54, факс: +7 (495) 408-68-69
info@mipt.ru

№ _____
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе



Баган Виталий

Анатольевич

2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Шавелкиной Марины Борисовны** «Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы

Актуальность темы

Получение наноструктурированных материалов с новыми свойствами является в настоящее время одним из наиболее развивающихся направлений материаловедения. В рамках данного направления особую актуальность приобретают фундаментальные и прикладные задачи, направленные на разработку новых подходов к синтезу модифицированных углеродных наноструктур. Метод синтеза в объеме плазменных потоков позволяет управлять процессом роста наноструктур: контролировать их состав, форму и размер. Диссертационная работа Шавелкиной М.Б., направленная на исследование закономерности влияния особенности синтеза в объеме на структурно-морфологические свойства полученных материалов и исследование их практического приложения, является актуальной научной задачей с высоким прикладным потенциалом.

Общая характеристики работы

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав с выводами по каждой главе, заключения и списка литературы. Работа изложена на 312 страницах печатного текста, включая 68 таблиц и 195 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 513 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, представлены положения, выносимые на защиту. Кратко отмечены новизна и практическая значимость результатов, полученных в ходе исследования.

В первой главе обсуждается современное состояние исследований в области синтеза углеродных наноструктур. Особое внимание уделено методам синтеза с использованием плазмы и свойствам полученных материалов. Определены основные параметры, используемые для создания наноструктур в плазменных струях. Выявлены пробелы в исследованиях условий формирования графена, углеродных нанотрубок (УНТ), углеродных нановолокон (УНВ) и луковичных форм. Показана перспективность применения плазменных струй плазмотрона постоянного тока с расширяющимся анодом для получения данного ряда углеродных наноструктур.

Во второй главе приведены конструктивные и схемные решения плазмохимической установки для получения плазменных струй в зависимости от агрегатного состояния прекурсора углерода. Определены основные факторы, влияющие на стабильность плазменных струй. Определены конкретные условия экспериментов для синтеза углеродных наноструктур. Описаны методы характеристики полученных наноструктур. Представлены принципы создания модели реактора и моделирования химической кинетики процессов конверсии углеводородов.

Третья глава посвящена определению состава, температуры и концентрации электронов в потоке плазменных струй He, Ar, N₂ с добавкой углеводородов (C₃H₈, C₄H₁₀, C₂H₂, CH₄) или этанола. Установлен состав отработанных плазмотроном газов на выходе из реактора.

Четвертая глава посвящена исследованиям селективного синтеза многостенных углеродных нанотрубок при пиролизе сажи, углеводородов и этанола и анализируются их свойства. Показано, что при пиролизе сажи в присутствии катализатора выход УНТ зависит от состава катализатора и от рода плазмообразующего газа. Найдена оптимальная комбинация из Ni:Co:Y₂O₃, при которой достигается максимальный выход. Синтезированные УНТ в струях плазмы азота с добавкой ацетилена и при пиролизе этанола в плазме гелия и аргона, содержат в структуре атомы азота и кислородные группы, соответственно, что повышает их термостабильность.

В главе пять приведены результаты исследования синтеза мультиграфена, его морфологии, количества слоев, химических примесей и топологии дефектов. Впервые достигнут максимальный выход (50 г/ч) мультиграфена при 10 % конверсии углерода пропан-бутановой смеси в плазменных струях гелия при 350 Торр. Найдена корреляция между удельной поверхностью графеновых материалов и условиями синтеза. Установлено, что совокупность графеновых хлопьев образует мезопористую структуру.

Обнаружены условия для легирования атомами азота многослойного графена в процессе его синтеза при конверсии углеводородов в плазменных струях азота. Определены типы связей C-N в N- графене. Установлено, что максимальное содержание азота составляет 8 ат. % преимущественно в пиридиновой конфигурации.

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

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

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

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

В шестой главе представлены результаты исследования синтеза углеродных нановолокон при пиролизе сажи в плазме гелия при 500 Торр в присутствии металлического катализатора. Установлено соотношение сажи и железа, при котором образуются углеродные нановолокна диаметром до 50 нм. Впервые синтезированы углеродные нановолокна при разложении углеводородов и этанола в струях гелия и аргона без использования катализатора. Установлена зависимость структурно-морфологических свойств углеродных нановолокон от состава плазмы и давления. Впервые синтезированы онионы с удельной поверхностью их совокупности $710 \text{ м}^2/\text{г}$ с помощью плазмотрона постоянного тока.

В седьмой главе предложена модель реактора для установления профиля температур и скоростей. На основе начального состава газовой фазы и профиля температур исследованы кинетические закономерности превращения метана в азоте и пропан-бутановой смеси в плазменных струях гелия. Предложен механизм образования газовых предшественников. Было показано, что реакции с участием C_2H в области температур 2500 - 3500 К приводят к образованию перенасыщенного пара C_2 , из которого формируется твердый осадок.

В восьмой главе приведены данные по применению синтезированных в плазменных струях углеродных наноструктур (УНС) в составе чернил для 2D печати резистивных элементов гибкой электроники, электродов суперконденсатора, газодиффузионных воздушных катодов топливного элемента и высокотемпературной керамики.

Продемонстрирована совместимость свойств, синтезированных углеродных наноструктур, с современными технологиями композитов.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы. Список цитируемой литературы содержит источники, удовлетворяющие всем вопросам диссертационной работы.

Материалы диссертации изложены в 45 научных статьях, из которых 43 опубликованы в периодических изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК. Получено 1 свидетельство и 6 патентов РФ. Апробированы на 78 конференциях.

Содержание автореферата отражает основные положения диссертации.

Научная новизна работы заключается в получении новых экспериментальных данных об условиях формирования углеродных наноструктур в объеме плазменных струй при конверсии источников углерода в различном агрегатном состоянии. В числе основных результатов можно выделить следующие:

1. Впервые найдены условия для селективного синтеза углеродных нанотрубок, многослойного графена, углеродных нановолокон и онионов в объеме плазменных струй плазмотрона постоянного тока с расширяющимся анодом.

2. Впервые определен механизм образования газовых предшественников углеродных наноструктур при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия и метана в плазме азота. Показана важная роль реакций с участием C_2H в области температур 2500-3500 К, которые приводят к образованию перенасыщенного пара C_2 .

3. Установлено влияние рода плазмообразующего газа и типа прекурсора углерода на латеральный размер графеновых материалов. Показано, что при пиролизе этанола и углеводородов в плазменных струях гелия, аргона и азота латеральный размер изменяется от 20 до 2000 нм.

4. Впервые синтезированы многостенные УНТ с мезопористой структурой без внешнего катализатора при пиролизе углеводородов в плазменных струях гелия, аргона и азота.

5. Впервые показано, что термостабильность легированного азотом, интеркалированного водородом или функционализированного кислородом мультиграфена выше термостабильности чистого многослойного графена близкой морфологии.

Научная значимость работы диссертационной работы

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

2. Определен состав, температура и концентрация электронов плазменных струй гелия, аргона и азота с добавками углеводородов, и этанола для синтеза углеродных наноструктур в объеме.

3. Предложена модель реактора для определения профиля температур и скоростей вдоль оси и по радиусу плазменного потока, создаваемого плазмотроном постоянного тока.

4. Предложены модели химической кинетики процессов конверсии смесей пропан/бутан/гелий и метан/азот.

Все полученные результаты имеют большое значение для науки и практики создания новых плазмохимических реакторов и моделирования роста наноструктур в объеме.

Практическая ценность полученных результатов заключается в разработке полупромышленного способа синтеза углеродных наноструктур в плазменных струях, генерируемых плазмотроном постоянного тока с расширяющимся каналом анода, а также в создании уникальной плазмохимической установки. Разработанный способ позволяет управляемо изменять состав, форму и линейные размеры графена, углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон. Полученные углеродные наноструктуры позволяют улучшать физико-механические свойства высокотемпературной конструкционной керамики, газораспределение в газодиффузионном слое топливного элемента, основные характеристики суперконденсатора и печатать элементы гибкой электроники.

Замечания

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

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

Указанные замечания не носят принципиальный характер, не влияют на общую положительную оценку и не снижают научной и прикладной значимости представленной диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа «Синтез углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, а полученные в ходе ее выполнения результаты имеют важное значение для развития плазмохимии в области синтеза углеродных наноструктур с заданными характеристиками.

Представленная диссертация соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Шавелкина Марина Борисовна, заслуживает присуждение ей ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы.

Отзыв на диссертацию Шавелкиной М.Б. обсужден и одобрен на заседании секции «Электроника, фотоника и молекулярная физика» Научно-технического совета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» 05 сентября 2022 г., протокол № 1-2022/1.

Председатель секции НТС

Директор Физтех-школы электроники, фотоники
и молекулярной физики
доктор физ.-мат. наук,
член-корреспондент РАН



Иванов Виктор Владимирович

Почтовый адрес: 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер.,9
Телефон: 8 (498) 744 6547

Адрес электронной почты: ivanov.vv@mipt.ru

Организация – место работы: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики

Должность: Директор Физтех-школы электроники, фотоники
и молекулярной физики

Web-сайт организации: <https://mipt.ru/>

Ученый секретарь секции НТС

старший научный сотрудник
кандидат физ.-мат. наук



Шадрин Антон Викторович

Почтовый адрес: 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер.,9
Телефон: 8 (926) 589 4677

Адрес электронной почты: shadrin.av@mipt.ru

Организация – место работы: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики

Должность: старший научный сотрудник

Web-сайт организации: <https://mipt.ru/>