

# РЕЦЕНЗИЯ

**на дисертационния труд на инженер Катя Милчева Пашова на тема „Оптимизация на синтез на графен чрез плазмен метод и чрез индукционно нагряване: експеримент и моделиране” за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научната специалност 5.10 Химични технологии (Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология)**

## **Актуалност на изследванията**

През последните 30 години и най-вече след откриването на фулерените през 1984 г., се наблюдава засилен интерес към новите алотропни форми на въглерода. В тази връзка, темата на дисертацията на Катя Пашова е изключително актуална и интересна. По тематиката работи изследователски екип, ръководен от Самир Фархат в лабораторията по инженеринг на материалите (*Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux – LSPM*), който изследва от средата на 90 г. синтеза на нови алотропни форми на въглерод като въглеродни нанотръби и графен. Дисертацията е част от ползотворното сътрудничество между LSPM към *Université Sorbonne Paris Nord*, Франция и катедра „Инженерна химия“ към Химикотехнологичния и Металургичен Университет - София.

## **Анализ на състоянието на изследванията по проблема**

Литературният обзор е представен в първата глава на дисертационния труд и съдържа 119 източника. В тази част Катя Пашова е направила критичен анализ на различни методи за синтез и охарактеризиране на различни нови алотропни форми на въглерод и по-специално на методите за получаване и охарактеризиране на графен, както и различните подходи при моделиране на реактори за синтез. В заключение са формулирани основните насоки за развитие на изследванията и е направено сравнение на два различни метода за синтез на графен:

- Синтез на графен с помощта на плазмено химическо отлагане в газова среда: (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD*) експерименти и математическо моделиране;
- Синтез на графен чрез електромагнитно индукционно нагряване: експерименти и моделиране.

## **Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите**

Експерименталната работа, свързана с PECVD метода е реализирана с помощта на съществуващ в LSPM плазмен реактор, използван от началото на 90-те години на миналия век 90 за синтез на диаманти. Представена е подробна схема на развитието на п нарочеса растеж на графен във времето. За диагностика на плазмата е използвана оптична емисионна спектроскопия за определяне на температурата на ротация на водорода. Молните фракции на атомния водород са определени чрез актинометрия. В резултат на проведените експерименти са определени оптималните условия за синтез на графен.

За математическото моделиране са разработени три типа модели: 0D модел, 1D модел и 2D модел при стационарен режим на работа, предвид от сложността на проблема и поради големия брой химични реакции и броя на веществата, които участват в тези реакции. Изключително трудно би било да се решат уравненията, участващи в динамичен 2D модел, който да включва всички химични реакции, поради дългото време, необходимо за пресмятане. Изборът на тези три математически модела позволява отделно да се проучи различна страна на проблема.

За моделирането на химията в плазмената е използван кинетичен модел с 336 реакции и 119 вещества. Чрез числени симулации са определени изменението на температурата на газа и на електронната температура във времето, както и изменението на молните фракции на йоните, атомите и молекулите.

За изчисляване на концентрацията на веществата в близост до субстрата е използван едномерен модел. Моделът включва уравненията за непрекъснатост, Навие-Стокс, уравнение на топлинния баланс, покомпонентните материални баланси, както и

уравнението на състоянието. Включени са и балансовите уравнения за твърдите вещества на повърхността на субстрата. В газова фаза в модела са включени 15 вещества и 31 реакции. Използвани са 9 повърхностни вещества, участващи в и 34 хетерогенни реакции. Уравненията на модела са решени с помощта на комерсиалния софтуер ANSYS Chemkin-Pro. Направени са 12 симулации за различни температури, налягания и микровълнова мощност. Чрез числените симулации са определени молните фракции на веществата в газовата фаза, както и твърдите вещества на повърхността на субстрата.

За определяне на концентрацията на веществата в реактора и на температурата на газа е използван двуизмерен модел. За разрешаване на уравненията на модела се използван софтуерът ANSYS Fluent 15.0. Температурните профили в реактора са получени чрез числени симулации. Сравнени са числените и експерименталните резултати. Направено е сравнение на молните фракции на веществата, изчислени с помощта на 0D, 1D и 2D моделите.

В дисертацията са представени и резултати, получени от 2D самонастройващ се модел, но в текста не са представени детайли, както и уравненията, включени в този модел.

Според представената литературна справка, медта представлява най-подходящият катализатор и субстрат за синтез на графен, но при използване на PECVD метода са установени следи от мед в плазмените емисии, които водят до замърсявания и дефекти в структурата на графена. Това е основната причината за разработването на нов реактор, използващ индукционно нагряване. За изследване на топлинния интензитет и разпределението на температурата в реактора като функция от честотата на тока е разработен двуизмерен модел с помощта на софтуера COMSOL Multiphysics.

За изследване на хидродинамични ефекти върху профилите на веществата в реактора е използвано 3D моделиране с помощта на софтуера ANSYS Fluent. Моделът се основава на хипотезата за ламинарен поток в реактора, като само неутрални вещества участват в химичните реакции. Моделът е подобен на 1D и 2D моделите, използвани за PECVD реактора. Взети са под внимание 9 повърхностни вещества и 31 хетерогенни реакции.

Резултатите от проведените експерименти и числените резултати показват някои основни предимства на този метод в сравнение с процеса PECVD.

### **Общо впечатление от дисертацията**

Като общо впечатление от докторската дисертация на Катя Пашова, мога да кажа, че е извършена голяма по обем експериментална работа. В същото време са разработени сложни и адаптирани към реалните експериментални условия математически модели. Дисертацията е ясно написана на английски език и лесна за четене. Автореферетът е добре технически оформен в съответствие с нормативните изисквания. Той коректно и напълно отразява съдържанието на дисертационния труд.

Имах възможност да наблюдавам отстрани работата на Катя Пашова по време на кратките ми посещения в ХТМУ. Тя винаги се е отличавала с изключително трудолюбие и най-вече инициативност. Бил съм канен като гост професор в *Université Sorbonne Paris Nord*, Франция, където съм работил по тематики, които не са свързани с тези на докторантката Катя Пашова. От колегите в лабораторията съм чувал изключително позитивни отзиви за работата ѝ, както и за интегрирането ѝ в научния екип.

Основните резултати от дисертацията са публикувани в 4 статии в международни списания с Импакт фактор между 2,436 и 7,373

### **Забележки и въпроси**

Имам няколко въпроса и забележки относно математическите модели:

- 1) Би било подходящо да се представят в текста подробности за алгоритъма на кода CHEM FORTRAN, използван за решаване на набора от диференциални уравнения в 0D модела (кинетичен модел);
- 2) За 1D модела не е ясно обяснен изборът на 19 неутрални вида, участващи в превръщането на  $\text{CH}_4$ ;

- 3) Няма информация за набора от уравнения, използван в 2D модела на PECVD реактора.
- 4) Що се отнася до 2D самонастройващия се модел, няма ясна информация за разликата между този модел и 2D модела при стационарен режим;
- 5) В модела, използван при метода на индукционно нагряване, изборът на уравнение (IV.12) трябва да бъде обяснен по-ясно. В случай на ламинарни потоци, в някои случаи ролята на естествената конвекция не може да бъде пренебрегната. В тези случаи числото на Grashoff трябва да участва в уравнението.

## **Заключение**

На основание на комплексния анализ на дисертацията, обема на изследванията и научната значимост на получените експериментални резултати както и публикационна дейност, считам че дисертационният труд напълно удовлетворява изискванията на ЗРАСБ за придобиване на образователната и научна степен „Доктор“.

Всичко изложено до тук ми дава основание да предложа на почитаемото Научно жури да присъди на инж. Катя Милчева Пашова образователната и научна степен „Доктор“ по научна специалност 5.10. Химични технологии (Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология).

проф. д-р инж. Иван Пенчев