

**Государственное научное учреждение  
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И.СТЕПАНОВА  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»**

**Объект авторского права  
УДК 533.924, 533.9.07, 535.8**

**САВАСТЕНКО  
Наталья Александровна**

**ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ  
КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНО- И МИКРОДИСПЕРСНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук  
по специальности 01.04.08 – Физика плазмы**

**Минск, 2024**

Работа выполнена в Учреждении образования «Международный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова» Белорусского государственного университета и в Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И.СТЕПАНОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Научный консультант: **Тарасенко Николай Владимирович**,  
Член-корреспондент НАН Беларуси, доктор  
физико-математических наук, профессор,  
заведующий центром «Физика плазмы»  
ИНСТИТУТА ФИЗИКИ НАН Беларуси

Официальные оппоненты: **Асташинский Валентин Миронович**,  
доктор физико-математических наук, член-  
корреспондент НАН Беларуси, заведующий  
отделением физики плазмы и плазменных  
технологий Государственного научного  
учреждения «Институт тепло- и массообмена  
имени А.В.Лыкова Национальной академии наук  
Беларуси»

**Углов Владимир Васильевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физики твердого тела и  
нанотехнологий Белорусского государственного  
университета

**Иванов Алексей Юрьевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой теоретической физики и  
теплотехники Учреждения образования  
«Гродненский государственный университет имени  
Янки Купалы»

Оппонирующая  
организация: Государственное научное учреждение «Физико-  
технический институт Национальной академии  
наук Беларуси»

Защита состоится «21» мая 2024 г. в 14<sup>30</sup> на заседании совета по защите  
диссертаций Д 01.05.01 при ИНСТИТУТЕ ФИЗИКИ НАН Беларуси по адресу:  
220072, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости 68-2; тел. ученого  
секретаря: + 375 17 270-87-98, e-mail:m.parkhots@dragon.bas-net.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНСТИТУТА  
ФИЗИКИ НАН Беларуси.

Автореферат разослан «19» апреля 2024 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат физ.-мат. наук

 М.В.Пархоц

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания функциональных материалов с заданными свойствами является одной из самых обширных среди современных актуальных направлений развития науки и технологий. Среди множества различных методов синтеза и модификации материалов, в том числе, наноструктурированных, особое место занимают плазменные методы, в которых используются свойства неравновесных плазменных сред.

Уникальные свойства низкотемпературной неравновесной плазмы (наличие высокоэнергетичных заряженных частиц, наличие молекул с высокой реакционной способностью, возможность появления химических соединений, существование которых в равновесных условиях невозможно, в некоторых случаях, относительно низкая температура ионов и атомов и т.д.) позволили плазменным технологиям найти широкое применение в различных областях научной и практической деятельности. Плазменные технологии широко применяются для синтеза новых материалов, для модификации поверхности функциональных материалов, для нанесения тонких пленок на различные поверхности с целью придания обрабатываемым или синтезируемым материалам заданных свойств. Уникальность свойств синтезируемых или обрабатываемых материалов обусловлена в большинстве случаев одновременным воздействием химически активных частиц, высокоэнергетических частиц, заряженных частиц, излучения плазмы в сочетании с низкой температурой среды, в которой проводится обработка.

Одним из наиболее интенсивно развиваемых направлений в последнее время является применение плазменных технологий для синтеза функциональных наноматериалов или наноструктурированных материалов. Для разработки методов управляемого плазменного синтеза наноматериалов и модификации наноструктурированных материалов большое значение имеет изучение физико-химических процессов, протекающих в плазменных средах. К началу выполнения диссертационной работы было известно, что лазерная плазма, создаваемая в газовой атмосфере, является средой, в которой формируются наночастицы (НЧ) и кластеры различных материалов, в частности НЧ углерода. Однако отсутствовала детальная информация о начальных стадиях формирования НЧ. В настоящей работе исследованы процессы формирования молекул  $C_2$  и  $C_3$  в лазерном факеле, получаемом при одно- и двухимпульсном лазерном воздействии на углеродосодержащие мишени. В случае двухимпульсного лазерного воздействия установлено влияние режимов создания лазерной плазмы на временные профили концентраций молекул  $C_2$  и  $C_3$ .

Синтез в лазерной плазме НЧ, потенциально имеющих прикладное значение, в частности, в катализе, проводился многими научными группами, и до сих пор является актуальным. Актуальность данного направления обусловлена, с одной стороны, возможностью формирования НЧ контролируемой морфологии и химического состава, с другой – разнообразием, многогранностью большого числа задач, связанных с повышением эффективности катализа. Ни к началу выполнения цикла работ, вошедших в диссертацию, ни к настоящему времени не выработан единый подход к режиму создания лазерной плазмы, наиболее пригодному для синтеза функциональных НЧ. Каждая задача, конкретный каталитический процесс накладывает специфические требования к свойствам каталитически активных НЧ. Таким образом, синтез нанокатализаторов для определенной реакции можно рассматривать как самостоятельную задачу. В работе метод лазерной абляции в газовой атмосфере успешно применен для синтеза PtRh-НЧ, каталитически активных для нейтрализации  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей.

Одним из недостатков лазерной абляции как метода синтеза НЧ является невозможность получения большого количества материала. Этот недостаток можно устранить при использовании плазмы, создаваемой в электрических разрядах между электродами, погруженными в жидкость. К началу выполнения диссертационной работы было известно, что в таких плазменных средах формируется нано- и микроструктурированный материал. Однако задача установления закономерностей влияния режима создания плазмы на морфологию синтезируемого материала требовала решения. В диссертационной работе систематически исследовано влияние условий генерации разряда на морфологию Cu-,  $\text{CuFeS}_2$ - и WC-содержащих НЧ и определены параметры разрядов, обеспечивающие формирование так называемых инкапсулированных НЧ, имеющих структуру типа ядро-оболочка и обладающих повышенной каталитической активностью в модельных реакциях – электрохимической реакции получения водорода и реакции окисления  $\text{CO}$ .

К началу выполнения исследовательских работ по использованию плазменных сред для модификации платиновых электрокатализаторов была опубликована одна работа в этой области. Дальнейшее повышение эффективности электрокатализаторов плазменными методами требовало систематических исследований и установления связи между плазмоиндуцированными эффектами на поверхности обработанных материалов и изменением их физико-химических свойств.

Несмотря на то, что повышению активности фотокатализаторов на основе полупроводниковых материалов уделялось большое внимание на

протяжении десятилетий, до сих пор не решена задача синтеза недорогих, но обладающих достаточной эффективностью материалов. Интенсивно развиваемые методы повышения активности фотокатализаторов направлены на изменение морфологии поверхности и их химического состава путем допирования в том числе НЧ. Хотя изменение свойств поверхности под воздействием плазменных сред является хорошо изученным явлением, исследований комплексного воздействия химической и плазменной модификации на свойства катализаторов не проводилось.

В настоящей диссертационной работе на основе систематических детальных исследований установлены плазмоиндуцированные изменения в морфологии, химическом составе, оптических свойствах и т.д. модифицированных материалов, ответственные за появление уникальных свойств функциональных материалов, таких как высокая каталитическая активность и селективность в реакциях разложения  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  в газовых смесях, имитирующих выхлопные газы дизельных двигателей, электрохимических реакциях восстановления кислорода и перекиси водорода, реакциях фотодеградациии органических соединений.

Установлен механизм повышения фотокаталитической активности допированных плазмонными наночастицами  $\text{Ag}$  катализаторов на основе  $\text{ZnO}$  в реакциях фотодеградациии метилового оранжевого (МО) и кофеина в результате импульсного плазменного воздействия.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Связь работы с научными программами (проектами), темами.** Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований, соответствующих пунктам 3.1, 3.12, 7.1 и 7.2 из перечня на 2006 – 2010 годы (постановление № 512 Совета Министров РБ от 17.05.2005 г.), пунктам 2.1, 6.1, 6.3, 8.1 и 8.4 из перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы (постановление № 585 Совета Министров РБ от 19.04.2010 г.), пунктам 8 и 12 перечня приоритетных направлений, определенных постановлением Совета министров Республики Беларусь № 190 от 12.03.2015 г. «О приоритетных направлениях научных исследований Республики Беларусь» на 2016-2020 годы и пункту 1 перечня приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021 – 2025 годы, определенных Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 г. № 156 «О приоритетных направлениях научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы».

Результаты исследований, представленные в настоящей диссертации, получены в соответствии с плановыми заданиями Государственных программ научных исследований (ГПНИ):

– ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», тема научно-исследовательской работы «Разработка физико-химических принципов плазмоактивированного синтеза и модификации микродисперсных полупроводниковых фотокатализаторов, допированных наночастицами» (2019-2020 гг., № госрегистрации 20191061);

– ГПНИ «Конвергенция - 2025», подпрограмма «Микромир, плазма и Вселенная», задание «Установление закономерностей воздействия плазмы, электромагнитных полей и бихроматического лазерного излучения на материалы и биологические объекты» тема научно-исследовательской работы «Создание научных основ плазмоактивированного взаимодействия наночастиц с поверхностью функциональных материалов с целью разработки новых методов направленного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов» (2021-2025 гг., № госрегистрации 20211532).

Ряд исследований выполнен в рамках проектов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований:

– «Получение и модификация наноструктурных функциональных материалов в плазменно-пылевых средах» (14.05.2014-31.03.2016 гг., Ф14КАЗ-004, № госрегистрации 20142809);

– «Физические основы повышения фотокаталитической активности полупроводниковых наноструктурированных материалов при обработке в неравновесных плазменных средах» (18.04.2017-31.03.2019 гг., Ф17-076, № госрегистрации 20170953).

Проводились исследования в рамках международных проектов:

– ConNeCat Leuchtturmprojekt «Autoabgaskatalyse – Katalytische Entfernung von NO<sub>x</sub> und Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren» (Förderkennzeichen 03C0339F) (флагманский проект Коннекат «Катализ выхлопных газов автомобилей – каталитическое удаление NO<sub>x</sub> и частиц сажи из выхлопных газов дизельных двигателей» №03C0339F);

– «Plasmabehandlung von Stackksomponenten für die Unterwasseranwendungen» (Förderkennzeichen 03F0466E) («Плазменная обработка компонентов топливного элемента для подводной эксплуатации» № 03F0466E).

**Цель, задачи, объект и предмет исследования.** Цель диссертационной работы заключается в установлении механизмов влияния плазмоиндуцированных процессов на поверхности наноструктурированных

каталитически активных материалов, синтезированных или модифицированных в плазменных средах, приводящих к повышению электро- и фотокаталитической активности материалов, для последующего использования при разработке новых методов целенаправленного синтеза функциональных материалов с заданными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Создать экспериментальную установку для синтеза каталитически активных наночастиц методом лазерной абляции;

- Синтезировать наноструктурированные катализаторы с использованием плазменных методов, в том числе методом лазерной абляции, а также создать экспериментальные образцы каталитически активных материалов для последующей их модификации в плазменных средах;

- Установить влияние характеристик плазменных сред на морфологические и физико-химические свойства модифицированных в плазме электро- и фотокатализаторов;

- Выявить морфологические и физико-химические изменения, происходящие на поверхности электро- и фотокатализаторов, индуцированные плазменным воздействием и приводящие к повышению их электро- и фотокаталитической активности;

- Определить в результате проведения комплексной диагностики параметры плазмы, обеспечивающие оптимальный режим воздействия плазменных сред на несодержащие благородных металлов электрокатализаторы и фотокаталитически активные полупроводниковые материалы, в том числе, допированные плазмонными наночастицами серебра, с целью повышения их каталитической активности;

- Создать ряд новых фотокатализаторов с улучшенными свойствами по каталитической активности в реакциях фотодеградации органических примесей в водных средах путем комплексной модификации полупроводниковых материалов методами, сочетающими химическое (импрегнирование исходного материала коллоидом плазмонных наночастиц серебра) и физическое (обработка в плазменных неравновесных средах) воздействие.

- Разработать концепцию использования плазменных сред для управления синтезом или модификацией наноструктурированных каталитических материалов с заданными свойствами (например, каталитическая активность в выбранных реакциях) путем воздействия на процессы на поверхности катализатора, а также на границе раздела наночастица-макроматериал.

**Объектом исследования** являются наноструктурированные каталитически активные материалы.

**Предметом исследования** являются процессы взаимодействия плазмы диэлектрического барьерного разряда, высокочастотного разряда, а также лазерной плазмы с поверхностью каталитически активных материалов, приводящие к синтезу наноструктурированных материалов и повышению их электро- и фотокаталитической активности.

**Научная новизна** диссертации заключается в выяснении механизма образования в лазерной плазме молекул  $C_2$  и  $C_3$  как начальной стадии формирования в ней наночастиц, установлении оптимальных параметров плазменных сред для плазмоактивированного синтеза и модификации каталитически активных наноструктурированных материалов, определении плазмоиндуцированных изменений физико-химических свойств синтезированных или модифицированных в плазме материалов, приводящих к улучшению их эксплуатационных свойств, а именно, к повышению их каталитической активности, и установлении механизмов плазмоиндуцированного повышения фотокаталитической активности катализаторов на основе  $ZnO$ , в том числе, допированных плазмонными наночастицами серебра.

Разработан новый метод синтеза в лазерной плазме наноструктурированных катализаторов для нейтрализации  $NO_x$  и  $CO$  в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей с улучшенными эксплуатационными характеристиками: расширенным температурным окном активности в диапазоне  $100-300^\circ C$  и повышенной селективностью по отношению к азоту ( $N_2$ ).

Показано, что при плазмоактивированном синтезе методом погруженного электрического разряда в жидкости каталитически активных наноструктурированных материалов, содержащих медь и карбиды вольфрама, изменение их фазового состава и морфологии, определяющих каталитические свойства, достигается путем изменения параметров разряда: максимального значения тока и длительности импульса разряда, а также, в случае генерации разрядов постоянного тока, путем изменения полярности электродов.

Установлено, что инкапсулированные наноразмерные частицы, полученные при плазмоактивированном синтезе в разряде, погруженном в жидкость, и имеющие структуру типа ядро-оболочка, обладают повышенной каталитической активностью в модельных реакциях – электрохимической реакции получения водорода для WC-содержащего наноструктурированного материала и реакции окисления  $CO$  для Cu-содержащих образцов – по сравнению с образцами, имеющими другую морфологию.



Обнаружено, что в результате воздействия плазмы высокочастотного разряда на бесплатиновые катодные электрокатализаторы на основе порфиринов кобальта и железа, а также фталоцианина и ацетата железа (CoTMPP, FeTPFPPI, FePc, FeAc) происходит насыщение их поверхности атомами кислорода и (или) азота, что приводит к повышению активности материалов в реакциях восстановления кислорода и перекиси водорода. Экспериментальным путем определены оптимальные параметры плазменной обработки (мощность разряда, время воздействия на катализатор и (или) его носитель, состав газовых смесей, в которых генерируется разряд), способствующих формированию каталитически активных центров, включающих азот в пиррольной форме

Установлены индуцированные воздействием плазмы диэлектрического барьерного и высокочастотного разрядов морфологические изменения самоорганизующихся структур Co- и Fe-содержащих порфиринов, сопровождающие превращения материала прекурсора в активную фазу катализатора.

Предложен новый основанный на плазмоактивированной модификации самоорганизующихся наноструктур порфиринов метод увеличения мощности  $H_2/H_2O_2$ -топливного элемента путем нанесения на титановый газодиффузионный слой с катодной стороны бесплатинового электрокатализатора на основе порфирина кобальта CoTMPP.

Установлено, что повышение активности фотокатализаторов на основе ZnO в результате воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда обусловлено повышением их способности адсорбировать молекулы вещества, подвергаемого фотодеградации, уменьшением поверхностной концентрации гидроксильных групп и сопровождается уменьшением числа дефектов на поверхности катализатора, а также увеличением времени рекомбинации фотоиндуцированных пар электрон-дырка.

Впервые продемонстрирована эффективность допирования фотокатализаторов на основе оксида цинка плазмонными наночастицами Ag с последующей обработкой в плазме диэлектрического барьерного разряда для повышения их активности в реакциях фотодеградации метилового оранжевого и кофеина и выявлен механизм плазмоактивированного повышения фотокаталитической активности композитных катализаторов на основе ZnO с включенными плазмонными наночастицами серебра.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Основным механизмом образования молекул  $C_2$  и  $C_3$  в лазерной плазме, образованной при воздействии сфокусированного на графитовую мишень импульсного лазерного излучения наносекундной длительности с

плотностью мощности в диапазоне  $(0,5 - 7,0) \cdot 10^8$  Вт см<sup>-2</sup> в атмосфере гелия при давлении в диапазоне  $(1,3 - 8,0) \cdot 10^4$  Па, является рекомбинация в результате трехчастичных столкновений с атомами углерода и образованием молекул C<sub>2</sub> в метастабильном состоянии <sup>5</sup>P<sub>g</sub>.

2. Синтез в лазерной плазме биметаллических PtRh-наночастиц и их непосредственное осаждение в лазерной плазме на полученный традиционным методом импрегнирования монометаллический Rh-содержащий катализатор для нейтрализации NO<sub>x</sub> и CO в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей обеспечивает расширение температурного окна его активности до диапазона 100-300°C и повышение селективности по отношению к азоту (N<sub>2</sub>).

3. Повышение эффективности до 3 раз плазменного синтеза WC<sub>1-x</sub>-содержащих инкапсулированных наноразмерных частиц, имеющих структуру типа ядро-оболочка, реализуется в плазме импульсных электрических разрядов из материала электродов, погруженных в этанол, при увеличении длительности импульса с 30 мкс до 4 мс и уменьшении значения тока в разряде с 60 А до 10 А, что обеспечивает увеличение каталитической активности таких наночастиц в электрохимической реакции получения водорода на величину до 30% по сравнению с активностью наночастиц, имеющих другую морфологию (отдельные или агломерированные наночастицы).

4. Воздействие плазмы высокочастотного разряда мощностью 80-200 Вт и частотой 13,5 МГц в атмосфере Ar, N<sub>2</sub>, HN<sub>3</sub> и газовой смеси Ar:O<sub>2</sub> при давлении 10 Па на электрокатализаторы на основе Fe-содержащих порфириновых и фталоцианиновых соединений приводит к формированию каталитически активных центров с участием атомов N пиррольной формы, а также к морфологическим изменениям самоорганизующихся структур молекул прекурсора на поверхности носителя катализатора с линейными размерами в пределах от 300 нм до 1 мкм и высотой 50 нм – уменьшением их высоты на 30% и осаждением новых частиц высотой 20-30 нм, что обеспечивает повышение активности данных электрокатализаторов в реакциях восстановления кислорода и перекиси водорода до 1,4 раз.

5. Плазмоиндуцированные морфологические изменения самоорганизующихся структур молекул порфирина кобальта CoTMPР в виде колец или звездообразных структур с линейными размерами от 200 нм до 2 мкм и высотой 20-40 нм заключаются в уменьшении их высоты на 30%, осаждении новых частиц диаметром 80-300 нм и частичном разрушении молекул CoTMPР, сопровождающимся формированием каталитически активных центров на поверхности катодного электрокатализатора на основе CoTMPР, нанесенного на покрытый функционализированной в Ar/O<sub>2</sub>-плазме

высокочастотного разряда гидрогенизированной аморфной углеродной тонкой пленкой (a-C:H) титановый газодиффузионный слой, происходят при воздействии в течении 24 мин плазмы диэлектрического барьерного разряда в атмосфере азота при нормальном давлении, мощности, выделяемой в разрядной ячейке равной 6,7 Вт, и позволяют повысить активность электрокатализатора и, как следствие, мощность  $H_2/H_2O_2$ -топливного элемента на 30%.

6. Механизм плазмоактивированного повышения фотокаталитической активности композитных катализаторов на основе ZnO с включенными плазмонными наночастицами серебра, в реакциях фотодеградации метилового оранжевого и кофеина в результате воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда в воздухе при нормальном давлении заключается в дроблении агломератов наночастиц Ag и увеличении времени рекомбинации участвующих в реакциях фотодеградации фотоиндуцированных зарядов.

**Личный вклад соискателя ученой степени в результаты диссертации.** Диссертационная работа отражает личный вклад автора в проведенные исследования и опубликованные работы, на основе которых написана диссертация. Основные результаты получены соискателем лично при научном консультировании члена-корреспондента НАН Беларуси доктора физ.-мат. наук, профессора Тарасенко Н.В. и доктора физ.-мат. наук, профессора С.А. Маскевича. Направление исследований по темам третьей и четвертой главы поддерживалось академиком НАН Беларуси, доктором физ.-мат. наук, профессором В.С. Бураковым.

Личный вклад автора заключается в выборе направлений исследований, обосновании и постановке конкретных научных задач, выработке методических путей их решения, выборе объектов исследования и разработке новых экспериментальных методик и способов исследований, создании экспериментальных установок и проведении измерений, получении и интерпретации основных научных результатов. Основные результаты получены автором самостоятельно. Членом-корреспондентом НАН Беларуси Тарасенко Н.В. и профессором Маскевичем С.А. сформировано основное научное направление работы, совместно ставился ряд научных задач, проводился анализ и обсуждение полученных результатов. Ряд исследований был выполнен совместно с сотрудниками Института физики НАН Беларуси Невар Е.А. и Филатовой И.И., Института физики и технологии плазмы (INP, Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie E.V., Германия) Ф. Брюзером, Биохимического института университета г. Грайфсвальда (Institut für Biochemie, Universität Greifswald, Германия) Ф. Харнишем,

Физико-химического института университета г. Гейдельберг, (Physikalisch-Chemisches Institut, Universitaet Heidelberg, Германия) Г. Фольпом. Соавтором работ Люшкевич В.А. (Институт физики НАН Беларуси) выполнены исследования электрических характеристик диэлектрического барьерного разряда (ДБР1, ДБР2, ДБР3, ДБР4) и расчеты вложенной в разряд энергии, а также проведены оптико-спектроскопические исследования плазмы ДБР, обеспечивающей плазменную модификацию каталитической активности фотокатализаторов на основе ZnO, с определением компонентного состава и параметров воздействующей плазмы». Сотрудники К. Анклам, З. Кучера, (Институт физики и технологии плазмы), Мисаков П.Я. (Институт физики НАН Беларуси) участвовали в приготовлении исследуемых образцов. Остальные соавторы принимали участие в решении отдельных вопросов и задач, не вошедших в диссертационную работу.

**Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов.** Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на Международных конференциях по явлениям в ионизованных газах (Грейфсвальд, 2003 г. Федеративная Республика Германия; Прага, Чешская Республика, 2007 г.), 2 Международной конференции по микроплазме (2<sup>nd</sup> Inter. Workshop on Microplasma, Грайфсвальд, Федеративная Республика Германия, 2006 г.), Международных конференциях по плазменной обработке поверхности (International Conference «Plasma Surface Engineering» (Гармиш-Партенкирхен, Федеративная Республика Германия, 2006 г., 2010 г.), Международных конференциях «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, Республика Беларусь, 2005 г., 2007 г.), 2 Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007» (Новосибирск, Российская Федерация, 2007 г.), конференции по технологиям топливных элементов (Conference «Fuel Cells Science and Technology» (Копенгаген, Королевство Дания, 2008 г.), Международных конференциях «Физика плазмы и плазменные технологии» (Минск, Республика Беларусь, 2006 г., 2009 г., 2018 г., 2022 г.), 19 Международном Симпозиуме по плазмохимии (19<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry, Бохум, Федеративная Республика Германия, 2009 г.), Симпозиуме по использованию возобновляемых источников энергии (Energie-Symposium «Nutzung regenerativer Energiequellen», Штральзунд, Федеративная Республика Германия, 2009 г.), Конгрессе по сохранению климата и Симпозиуме по использованию возобновляемых источников энергии и технологий использования водорода (Штральзунд, Федеративная Республика Германия, 2010 г.), Международных научно-практических интернет-конференциях «Инновационные технологии обучения физико-математическим дисциплинам и профессионально-

техническим дисциплинам» (Минск, Республика Беларусь, 2012 г., 2015 г., 2016 г., 2017 г., 2019 г., 2020 г., 2021 г.), Белорусско-Сербских Симпозиумах (Belarusian-Serbian Symposium «Physics and Diagnostics of Laboratory and Astrophysical Plasmas» (Минск, Республика Беларусь, 2016 г., Белград, Республика Сербия, 2018 г.), Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композитные материалы. Сварка» (Минск, Республика Беларусь, 2019 г.), Международных конференциях «Сахаровские чтения: Экологические проблемы XXI века» (Минск, Республика Беларусь, 2012 г., 2015 г., 2017 г., 2018 г., 2019 г., 2020 г., 2021 г.), на ежегодных конференциях по катализу в Германии (Jahrestreffen Deutscher Katalytiker (Ваймар, Федеративная Республика Германия, 2009 г., 2010 г.), конференции немецкого физического общества (DPG-Frühjahrstagung (Deutsche Physikalische Gesellschaft Frühjahrstagung (Грайфсвальд, Федеративная Республика Германия, 2009 г.), на конгрессах Физиков Беларуси (Минск, Республика Беларусь, 2015 г., 2017 г.).

Результаты исследований, полученные в 2015-2023 гг. в результате выполнения ГПНИ и проектов БРФФИ, внедрены в учебный процесс.

**Опубликованность результатов диссертации.** Материалы, представленные в диссертации, опубликованы в 1 главе в книге, 23 статья в научных рецензируемых журналах, 44 материалах конференций и 22 тезисах докладов на международных конференциях. Имеется 1 патент РБ. Общий объем материалов, опубликованных по теме диссертационной работы, составляет 30,5 печатных (авторских) листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников, приложения. Она изложена на 300 страницах, включая 103 иллюстрации на 55 страницах, 25 таблиц на 11 страницах, приложение на 5 страницах, библиографический список из 394 наименований на 33 страницах, а также список публикаций соискателя ученой степени, содержащих основные результаты диссертации, состоящий из 91 работы на 14 страницах.

## **ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

**В первой главе** приведен анализ литературных данных по использованию плазменных методов для синтеза и модификации функциональных нано- и наноструктурированных материалов. Рассмотрены основные преимущества существующих методов. Основное внимание уделено материалам, обладающим каталитическими свойствами. Описаны основные направления применения плазмы в катализе. Освещены аспекты

повышения активности катодных электрокатализаторов, используемых в топливных элементах, и фотокатализаторов, предназначенных для удаления органических примесей в водных средах. Описаны плазменные методы, обеспечивающие целенаправленную модификацию материалов для создания катализаторов с заданными свойствами. Сформулирована задача исследования.

**Во второй главе** диссертации описаны экспериментальные установки, используемые для синтеза и модификации материалов, приведены методики проведения исследования как плазменных сред, используемых для синтеза и модификации нано- и наноструктурированных материалов, так и синтезированных (модифицированных) материалов. Описана созданная автором установка для синтеза методом лазерной абляции катализаторов для удаления  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  из выхлопных газов дизельных автомобильных двигателей.

Для исследования лазерной плазмы и плазмы разрядов, создаваемых в разрядах газовой атмосфере или жидкой среде, использованы методы эмиссионной спектроскопии.

Исследования синтезированных и модифицированных в плазме образцов проведены методами фотOLUMИнесценции, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (сканирующей электронной микроскопии с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии. Для исследования активности электрокатализаторов был использован метод цикловольтамперометрии, включая цикловольтампероаметрию с вращающимися дисковыми электродами. Синтезированные (модифицированные) электрокатализаторы были также протестированы в топливном элементе. Определение активности фотокатализаторов в модельных реакциях фотодеградации метилового оранжевого и кофеина бензоата натрия, симулирующих отходы текстильной промышленности и фармакологические отходы, проведено путем измерения методом фотометрии концентраций разлагаемых веществ под действием облучения ультрафиолетовым светом.

**В третьей главе** представлены результаты исследования формирования молекул  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  в лазерной плазме, создаваемой при абляции углеродосодержащих мишеней в газовой атмосфере пониженного давления в результате одно- и двухимпульсного воздействия. Установлен механизм образования молекул  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  в лазерной плазме, создаваемой с помощью сфокусированного на графитовую мишень лазерного излучения плотности

мощности  $(0,5 - 7,0) \cdot 10^8$  Вт см<sup>-2</sup> в атмосфере гелия при давлении в диапазоне 0,1-600 Торр. Основным механизмом образования молекул C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> являются рекомбинационные процессы при трехчастичных столкновениях. Экспериментально установлено, что при двухимпульсном режиме создания лазерной плазмы происходит сужение временных концентрационных профилей возбужденных молекул C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> по сравнению с одноимпульсным воздействием. Степень сужения, количественной характеристикой которого может выступать величина полуширины профиля на полувысоте, зависит от времени задержки между двумя импульсами. Так как образование молекул в ряде случаев рассматривают как начальную стадию формирования наночастиц, то полученные результаты представляют интерес для выбора оптимальных условий для синтеза наночастиц в лазерной плазме.

Методом лазерной абляции биметаллической мишени синтезированы наноструктурированные катализаторы, эффективные для низкотемпературной конверсии NO<sub>x</sub> и CO в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей. Активная фаза катализатора представляет собой биметаллические наночастицы со средним диаметром 2,5 нм и соотношением Pt:Rh, приблизительно равным 50:50 ат.%. Синтезированные катализаторы имеют температурное окно активности в диапазоне температур 100-200 °С. Максимальная активность, выраженная в терминах конверсии NO<sub>x</sub>, достигается при температуре 150°C и превышает в 3 раза активность катализатора на основе Rh, синтезированного традиционным методом импрегнирования.

Описан предложенный новый метод синтеза наноструктурированных катализаторов для нейтрализации NO<sub>x</sub> и CO в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей с расширенным температурным окном активности в диапазоне 100-300°C и повышенной селективностью по отношению к азоту (N<sub>2</sub>), заключающийся в нанесении биметаллических PtRh-НЧ, синтезированных в лазерной плазме, на катализатор, полученный традиционным путем. Экспериментально показано, что синтез биметаллических катализаторов путем нанесения в лазерной плазме PtRh-наночастиц со средним диаметром 2,5 нм на Rh/SiO<sub>2</sub> катализатор, синтезированный традиционным методом импрегнирования, позволяет расширить температурное окно активности до диапазона 100-300°C и повышает селективность катализатора по отношению к N<sub>2</sub> примерно в 2 раза.

**Четвертая глава** посвящена исследованию нано- и микродисперсионных функциональных материалов, синтезированных в плазме погруженного в жидкость разряда и модифицированных в плазменных средах или под действием лазерного излучения в жидкостях.

Метод погруженного в жидкость дугового и искрового разряда использован для синтеза микро- и наночастиц карбида вольфрама, композитных наноразмерных медьсодержащих частиц, а также наноразмерных частиц халькопирита и оксида цинка. Полученный материал протестирован в качестве электрокатализатора в реакциях получения водорода и окисления СО.

Для синтеза нано- и микрочастиц были использованы дуговой и искровой импульсные разряды постоянного и переменного тока между электродами, погруженными в жидкость (этиловый спирт, вода, водный раствор  $\text{CuCl}_2$ ) с последующим отделением НЧ от микрочастиц путем седиментации микрочастиц. Методом импульсного электрического разряда в жидкости синтезированы Cu- и  $\text{W}_y\text{C}_x$ -содержащие наночастицы сферической формы с минимальным диаметром 2-4 нм, иглообразные длиной до 200 нм и шириной до 15 нм и эллипсоидальные длиной до 50 нм и шириной до 15 нм структуры, содержащие ZnO, а также материал, содержащий НЧ размерами 50-100 нм из  $\text{CuFeS}_2$ .

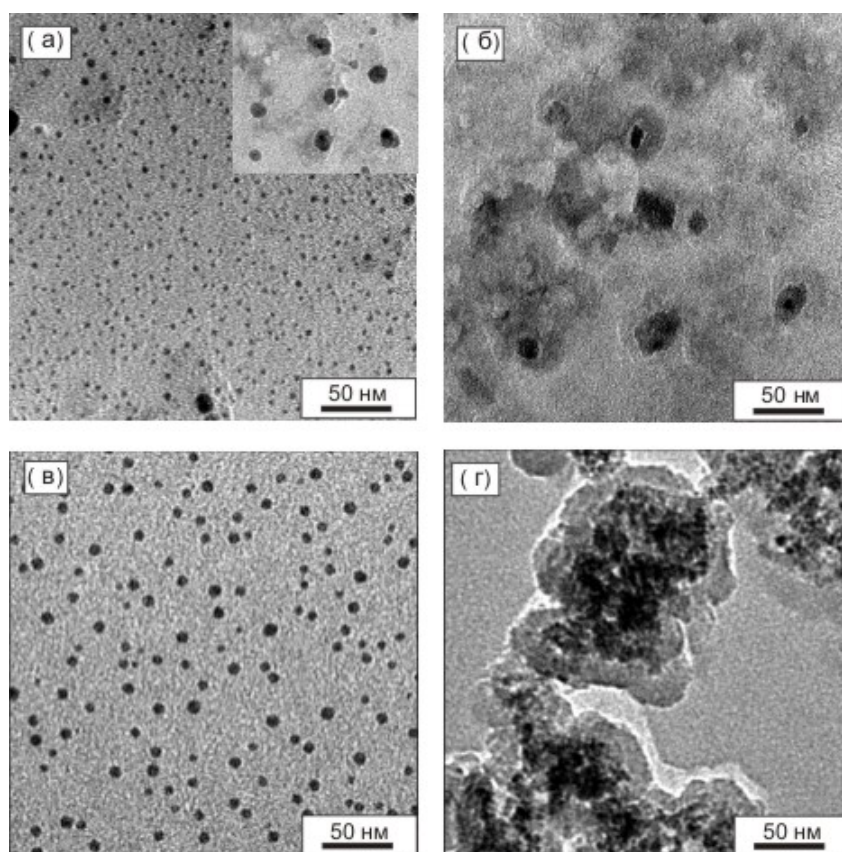
Типичные микрофотографии образцов, синтезированных в искровых и дуговых разрядах переменного тока между металлическим (Cu, W) и графитовым электродами представлены на рисунке 1.

Продемонстрирована возможность использования синтезированных наноструктурированных материалов, содержащих Cu, и соединения типа  $\text{W}_y\text{C}_x$ , в качестве катализаторов. Причем уникальные фазовый состав и морфологию синтезированных наноматериалов, определяющие их каталитические свойства, можно целенаправленно регулировать путем изменения параметров разряда (максимального значения тока в разряде, длительности импульса разряда, а также, в случае генерации разрядов постоянного тока, путем изменения полярности электродов, выполненных из различных материалов).

Условия дугового разряда с максимальным значением тока 10 А и длительностью 4 мс являются более благоприятными для образования инкапсулированных частиц типа ядро-оболочка, чем искрового разряда с максимальной силой тока 60 А и длительностью 30 мкс.

Установлена возможность модификации размеров и формы наноструктур путем воздействия на синтезированные коллоиды лазерным излучением. Лазерно-индуцированные изменения морфологии наночастиц заключаются в уменьшении размеров наночастиц, а также в изменении их формы – после воздействия лазерного излучения наночастицы коллоида приобретают сферическую форму.





**Рисунок 1 –Типичные микрофотографии образцов, синтезированных методом погруженного разряда между медным и графитовым электродами в искровом (а) и дуговом (б) разрядах, а также между вольфрамовым и графитовым электродами в искровом (в) и дуговом (г) разрядах переменного тока. На вставке рисунка (а) показаны крупные сферические частицы и частицы с диффузными краями**

**В пятой главе** представлены результаты исследования синтезированных с использованием плазменных методов и модифицированных в плазме наноструктурированных бесплатиновых электрокатализаторов на основе металлопорфиринов и фталоцианинов для топливных элементов (ТЭ) с протонообменной мембраной (ПОМ) и жидкими реагентами (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEM Fuel Cell). Для синтеза и модификации электрокатализаторов использована плазма, создаваемая высокочастотным (ВЧ) разрядом или диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР) в газовой атмосфере пониженного или нормального давления. Плазменной модификации подвергались не только катализаторы, но также и углеродные материалы, на которые наносился прекурсор. Катализаторы тестировали в  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  или в  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  топливных элементах с протонообменной мембраной, а также в электрохимической ячейке для реакции восстановления кислорода (РВК) или перекиси водорода.

В результате выполненных исследований показана эффективность использования плазмы высокочастотного разряда и диэлектрического

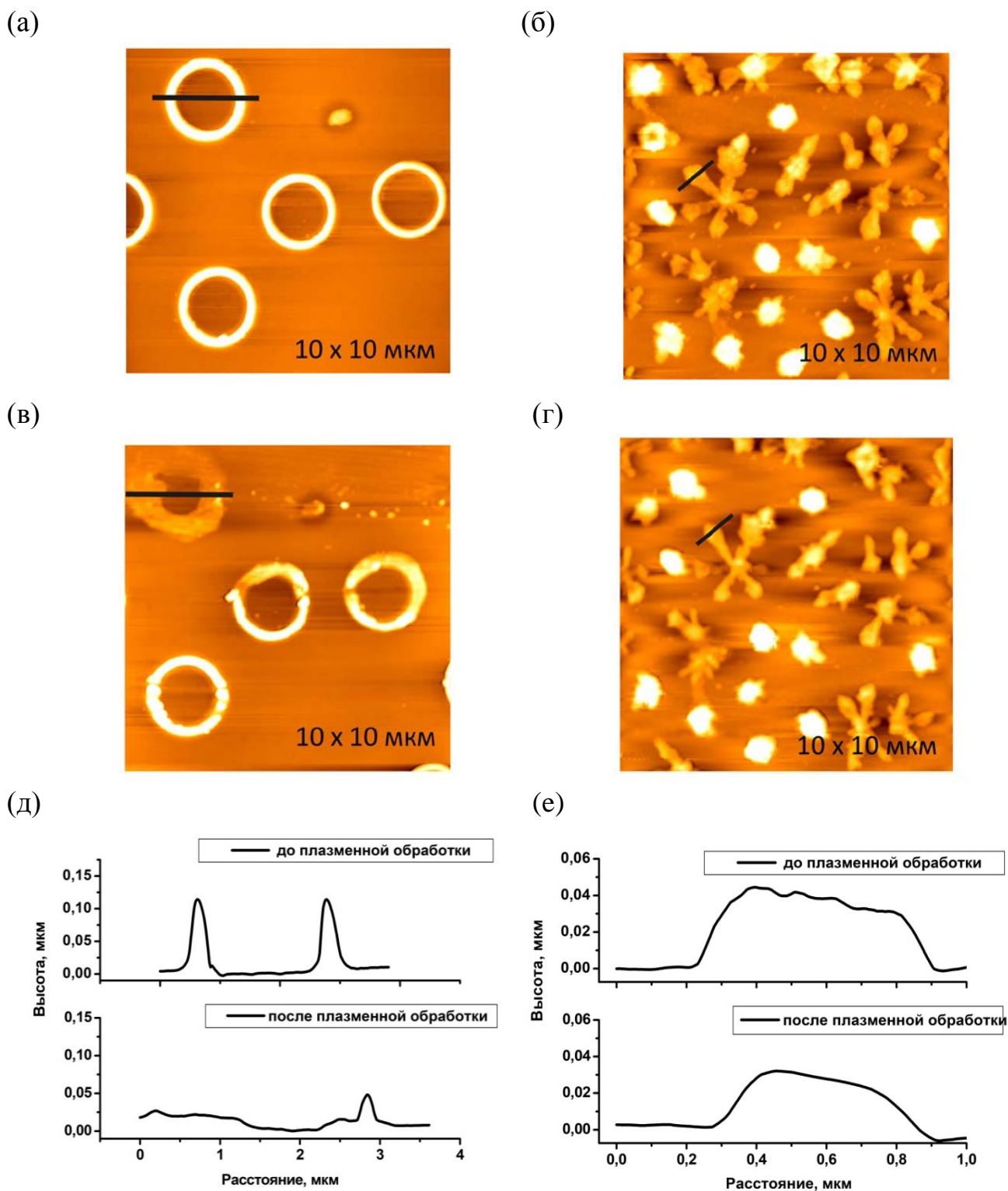
барьерного разряда для повышения активности бесплатиновых катодных электрокатализаторов.

Катодный электрокатализатор на основе порфирина кобальта CoTMPР (C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>), нанесенный на углеродосодержащий носитель Vulcan XC-72 и обработанный в плазме ВЧ-разряда, создаваемого в Ar атмосфере пониженного давления (10 Па) в течение 5 минут, повышает максимальную мощность топливного элемента, работающего на жидких реагентах (НСООН/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>), в 1,5 раза по сравнению с мощностью топливного элемента с термически обработанным катализатором на основе CoTMPР.

Повышение активности бесплатиновых катодных электрокатализаторов на основе CoTMPР связано с повышением концентрации кислородосодержащих функциональных групп на их поверхности после обработки в плазме.

Предложен метод увеличения мощности топливного элемента путем нанесения на титановый газодиффузионный слой с катодной стороны бесплатинового электрокатализатора на основе порфирина кобальта CoTMPР, синтезированного плазмохимическим методом. Плазмохимический синтез электрокатализатора состоит в обработке в плазме диэлектрического барьерного разряда в атмосфере N<sub>2</sub> при нормальном давлении, значении энергии, вложенной в разряда за время обработки, равной 9700 Дж и мощности, выделяемой в разрядной ячейке 6,7 Вт, CoTMPР, нанесенного методом импрегнирования на размещаемый с катодной стороны титановый газодиффузионный слой, предварительно покрытый функционализированной в Ar/O<sub>2</sub>-плазме ВЧ-разряда гидрогенизированной аморфной углеродной тонкой пленкой (а-С:Н). Плазмохимические процессы на поверхности катализатора, подвергнутого плазменной обработке позволяют повысить мощность H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-топливного элемента на 30%. При этом функционализация а-С:Н в Ar/O<sub>2</sub>-плазме приводит к 10%-ному повышению значений плотностей тока для диапазона низких значений напряжения до 0,3 В.

В результате исследования плазменно-индуцированных морфологических изменений CoTMPР, нанесенного на углеродосодержащий носитель (гидрогенизированные аморфные углеродные пленки, а-С:Н-пленки), методами атомной силовой микроскопии (АСМ) установлено, что агрегаты и самоорганизующиеся структуры молекул CoTMPР – кольца или звездообразные структуры диаметрами 0,2-0,6 мкм и 1-2 мкм, соответственно, и высотой 20-40 нм уменьшаются по высоте приблизительно на 30 % (рисунок 2). В результате воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда, вероятно, происходит также частичная деструкция молекул CoTMPР верхнего слоя агрегатов или самоорганизующихся



**Черными линиями выделены направления сканирования профилей самоорганизующихся структур CoTMPD**

**Рисунок 2 – АСМ изображения двух участков образцов до (а), (б) и после (в), (г) обработки в N<sub>2</sub>-плазме и изменение высоты одних и тех же самоорганизующихся структур CoTMPD до и после обработки в плазме (д), (е)**

структур. Фрагменты разрушенных молекул, содержащие Co и N, после повторной депозиции на поверхность носителя могут участвовать в

образовании активных центров  $\text{CoN}_4/\text{C}$ . Часть образованных  $\text{CoTMPP}$  структур полностью разрушается в результате воздействия микроразрядов плазмы диэлектрического барьерного разряда. После воздействия плазмы на поверхности носителя наблюдаются новые частицы субмикронных размеров. Изменение морфологии, происходящие в результате воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда на самоорганизующиеся структуры  $\text{CoTMPP}$ , вероятно, является одним из факторов, повышающих активность электрокатализаторов на основе  $\text{CoTMPP}$ .

Проведенные исследования демонстрируют потенциал применения плазменных методов для синтеза электрокатализаторов на основе фталоцианина железа  $\text{FePc}$  для реакции восстановления кислорода. Катализатор на основе  $\text{FePc}$ , синтезированный с использованием плазмы, на 40% активнее катализатора, полученного в результате пиролиза, в электрохимической реакции восстановления кислорода в нейтральной среде при  $\text{pH}=7,0$ . Каталитическая активность выражалась в терминах плотности тока, полученной при тестировании катализаторов методом хроноамперометрии. Установлен оптимальный режим плазменной обработки для получения наиболее активного катализатора – обработка должна проводиться в течение 30 мин при мощности разряда 150 Вт в атмосфере  $\text{Ar}$ .

Установлено, что активность электрокатализаторов в РВК коррелирует с концентрацией  $\text{O}$  и  $\text{N}$  на поверхности.

Установлено, что обработка в плазме ВЧ-разряда приводит к изменению морфологии активной фазы электрокатализаторов – появлению большего количества наноразмерных структур порфиринов с меньшими линейными размерами.

Показано, что использование обработанного в  $\text{N}_2$ -плазме ВЧ-разряда бесплатинового катодного катализатора на основе  $\text{FeTPFPpCl}$  ( $\text{C}_{44}\text{H}_8\text{ClF}_{20}\text{FeN}_4$ ), нанесенного на предварительно функционализированный в  $\text{N}_2$ -плазме ВЧ-разряда углеродный носитель Vulcan 72-ХС, в  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -топливном элементе приводит к увеличению максимальной мощности топливного элемента в 1,4 раза по сравнению с мощностью  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -топливного элемента с платиновым катодным катализатором.

Исследования бесплатиновых катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что повышение электрокаталитической активности связано с возрастанием поверхностной концентрации атомов  $\text{N}$  в целом, атомов  $\text{N}$ , связанных с атомами металла, а также атомов  $\text{N}$  в пиррольной форме. С помощью атомной силовой микроскопии были установлены морфологические изменения, индуцированные плазмой и сопровождающие превращения материала прекурсора в активную фазу катализатора. Воздействие плазмы приводит к

реорганизации самоорганизующихся структур, образованных молекулами прекурсора. Высота структур уменьшается приблизительно на 30%. На поверхность носителя осаждаются новые частицы высотой 20-30 нм, формирующиеся, предположительно, в результате деструкции первоначальных структур молекул прекурсора. Более равномерное распределение материала прекурсора на поверхности носителя является одним из факторов, повышающих активность катализаторов.

**В шестой главе** диссертации представлены результаты исследований, направленных на повышение фотокаталитической активности оксида цинка и диоксида титана ( $ZnO$  и  $TiO_2$ ) в модельных реакциях фотодегradации метилового оранжевого и кофеина бензоата натрия путем комплексной модификации материала, обеспечиваемой сочетанием химической и плазменной обработки. Химическая модификация заключалась либо в допировании полупроводниковых материалов на стадии синтеза, либо путем нанесения допантов на исходный материал методами импрегнирования или магнетронного напыления.

Допирование проводилось атомами металлов ( $Al$ ,  $Ti$ ,  $Cu$ ), сенситизирующим красителем на основе  $Ru$  и плазмонными наночастицами серебра ( $Ag$ ). Для плазменной обработки материалов использовалась плазма ДБР в воздухе при нормальном давлении и плазма ВЧ-разряда пониженного давления в нейтральной или реакционно-способной атмосфере.

В результате выполненных исследований показана эффективность использования плазмы ДБР и ВЧ- разрядов в сочетании с химической модификацией поверхности путем импрегнирования плазмонными НЧ или плазмохимическим нанесением полимерных пленок для повышения каталитической активности фотокатализаторов на основе  $ZnO$  и  $TiO_2$ .

Впервые продемонстрирована эффективность допирования фотокатализаторов на основе оксида цинка плазмонными наночастицами  $Ag$  с последующей обработкой в плазме для повышения их активности в реакциях фотодегradации метилового оранжевого и кофеина.

Основные результаты проведенных исследований можно сформулировать следующим образом.

1. На основании исследования спектров фотолюминесценции установлено, что одной из причин повышения каталитической активности обработанных в ДБР-плазме катализаторов на основе  $ZnO$  является уменьшение числа дефектов на поверхности: после обработки катализаторов в ДБР-плазме снижается интенсивность фотолюминесценции в видимой области, связанная с поверхностными дефектами. Плазменная обработка оксида цинка приводит к увеличению времени рекомбинации

фотоиндуцированных пар электрон-дырка, что является одной из причин повышения его фотокаталитической активности.

2. Найден оптимальный режим обработки фотокатализаторов на основе ZnO в плазме диэлектрического барьерного разряда. Обработка катализаторов на основе ZnO в плазме ДБР при оптимальных условиях позволяет повысить константу скорости реакции фотодегградации метилового оранжевого приблизительно в 8 раз.

3. Максимальное значение константы скорости реакции фотодегградации метилового оранжевого в присутствии модифицированного в ДБР-плазме фотокатализатора на основе ZnO составляет  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Оптимальный режим обработки соответствует величине эффективной энергии, вложенной в разряд за время обработки в плазме, равной 3180 Дж.

4. При обработке катализатора на основе ZnO при оптимальных условиях повышается его способность адсорбировать молекулы модельного вещества (метилового оранжевого), поверхностная концентрация гидроксильных групп при этом уменьшается. Очевидно, молекулы МО и гидроксильные функциональные группы конкурируют на поверхности катализатора за возможность адсорбции. Чем меньше способность катализатора адсорбировать гидроксильные группы, тем выше концентрация на его поверхности молекул МО, а, следовательно, тем выше вероятность фотодегградации МО.

5. Сочетание плазменной и химической модификации наночастицами серебра обеспечивает повышение фотокаталитической активности ZnO приблизительно в 2 раза в терминах констант скорости реакции фотодегградации кофеина при оптимальных условиях плазменной обработки, обеспечивающей значение эффективной энергии, вложенной в разряд за время обработки, равной 18000 Дж.

6. Плазменная обработка допированных плазмонными наночастицами серебра фотокатализаторов приводит к увеличению времени рекомбинации фотоиндуцированных зарядов приблизительно в 3 раза для оптимального режима плазменной обработки, что является одной из причин повышения фотокаталитической активности.

7. Активность допированных фотокатализаторов увеличивается по мере увеличения энергии, поглощенной материалом за время обработки, до некоторого оптимального значения (в условиях проведенных экспериментов оптимальный режим обработки соответствовал значению эффективной энергии, вложенной в разряд за время обработки, равной 18000 Дж). При дальнейшем увеличении величины поглощенной энергии происходит уменьшение фотокаталитической активности. Такую же зависимость от

поглощенной энергии имеет величина времени рекомбинации фотоиндуцированных зарядов.

8. На основании исследования морфологии наночастиц до и после плазменной обработки установлено, что на поверхности необработанного катализатора, импрегнированного наночастицами, наблюдаются большие скопления агломератов наночастиц. В процессе обработки в плазме количество агломерированных частиц снижается. Обработка катализаторов при оптимальном значении  $E_{\text{eff}}$  приводит к значительному уменьшению числа агломерированных наночастиц, но все еще сохраняет достаточное число изолированных наночастиц на поверхности катализатора, обеспечивая, таким образом, максимально возможное влияние процессов, связанных с плазмонными наночастицами в фотокаталитических процессах. Для наиболее активного катализатора соотношение концентраций наночастицы/агломераты наночастиц максимально.

В процессе фотокатализа, вероятно, реализуется схема переноса электронов из примесных уровней ZnO с участием наночастицы в зону проводимости ZnO. Причем, эффективность процесса переноса зависит от значения поглощенной энергии. Очевидно, в материалах, обработанных в оптимальных условиях, формируются наиболее благоприятные условия для процессов переноса электрона от примесных уровней ZnO в зону проводимости с участием наночастицы. При дальнейшем повышении времени обработки в плазме, вероятно, происходит процесс распыления наночастиц, что делает невозможным плазмонный механизм усиления фотокаталитической активности.

9. Результаты проведенных экспериментов по исследованию плазмоиндуцированного изменения морфологии наночастиц серебра, используемых для модификации катализаторов на основе ZnO, позволяют предположить, что влияние плазменной обработки как фактора, повышающего активность композитных катализаторов Ag/ZnO, содержащих плазмонные наночастицы, заключается в изменении морфологии наночастиц, а именно, в уменьшении числа агломератов наночастиц. Активность катализаторов зависит от двух конкурирующих факторов: наличие агломератов наночастиц ингибирует каталитическую активность материала, присутствие на поверхности неагломерированных частиц ее повышает.

10. Полученные результаты также позволяют определить критерии для выбора режима плазменной обработки, позволяющей повышать каталитическую активность композитных катализаторов, содержащих плазмонные наночастицы. Оптимальной является плазменная обработка композитных катализаторов при энергиях, позволяющих существенно снизить число агломератов на поверхности катализатора, но при этом

оставляющих на поверхности максимально возможное число отдельных изолированных наночастиц.

11. Разработана концепция метода повышения фотокаталитической активности композитных фотокатализаторов на основе ZnO, допированных плазмонными наночастицами серебра. Метод контролируемого повышения активности фотокатализаторов на основе оксида цинка заключается в реализации комплексного подхода, сочетающего химическую модификацию плазмонными наночастицами серебра путем импрегнирования с последующей фиксацией в результате обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда в воздухе при нормальном давлении в течение времени, обеспечивающем оптимальное значение энергии, поглощенной за время обработки материалов в плазме, при котором реализуются наиболее благоприятные условия для процесса переноса электронов примесных уровней ZnO в зону проводимости с участием наночастицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Установлен механизм образования в лазерной плазме молекул  $C_2$  и  $C_3$  как начальной стадии формирования наночастиц, и определен диапазон значений параметра – времени задержки между двумя импульсами лазерного излучения, создающими лазерную плазму, – влияющего на пространственно-временные концентрационные профили молекул  $C_2$  и  $C_3$  в лазерной плазме, получаемой при двухимпульсном воздействии излучения лазера на мишень. Образование молекул  $C_2$  и  $C_3$  в лазерной плазме, создаваемой с помощью сфокусированного на графитовую мишень лазерного излучения плотности мощности  $(0,5 - 7,0) \cdot 10^8$  Вт см<sup>-2</sup> в атмосфере гелия при давлении в диапазоне  $(1,3-8,0) \cdot 10^4$  Па, происходит в результате рекомбинационных процессов при трехчастичных столкновениях с участием атомов углерода и образованием молекул  $C_2$  в метастабильном состоянии  $^5P_g$ . Экспериментально установлено, что при двухимпульсном режиме создания лазерной плазмы происходит сужение временных концентрационных профилей возбужденных молекул  $C_2$  и  $C_3$  по сравнению с одноимпульсным воздействием. Степень сужения зависит от времени задержки между двумя импульсами. При этом влияние на временной профиль молекул  $C_2$  происходит при значении задержки между двумя лазерными импульсами не превышающем 30 мкс, на временной профиль молекул  $C_3$  – не превышающем 5 мкс [1, с. 191; 2 – 4].

2. Создана экспериментальная установка для синтеза наноструктурированных катализаторов путем осаждения би- и



монометаллических наночастиц, образующихся в лазерной плазме, на материал носителя катализатора [8, с. 278, 279].

3. На примерах экспериментально изготовленных наноструктурированных катализаторов для нейтрализации  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей показано, что нанесение в лазерной плазме образованных в ней биметаллических PtRh наночастиц со средним диаметром 2,5 нм и соотношением Pt:Rh, приблизительно равным 50:50 ат.%, на  $\text{SiO}_2$ -носитель позволяет синтезировать катализатор, максимальная активность которого, выраженная в терминах конверсии  $\text{NO}_x$ , достигается при температуре  $150^\circ\text{C}$  и превышает в 3 раза активность монометаллических наноструктурированных катализаторов на основе Pt- или Rh-наночастиц, синтезированных в лазерной плазме, а также катализатора на основе Rh, синтезированного традиционным методом импрегнирования [8, с. 281, с. 285].

4. Предложен метод синтеза наноструктурированных катализаторов для нейтрализации  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  в выхлопных газах дизельных автомобильных моторов с расширенным температурным окном активности в диапазоне  $100\text{--}300^\circ\text{C}$  и повышенной селективностью по отношению к азоту ( $\text{N}_2$ ), заключающийся в нанесении биметаллических наночастиц, синтезированных в лазерной плазме, на катализатор, полученный традиционным путем. Экспериментально показано, что синтез биметаллических катализаторов путем нанесения в лазерной плазме образованных в ней PtRh-наночастиц со средним диаметром 2,5 нм на Rh/ $\text{SiO}_2$  катализатор, синтезированный традиционным методом импрегнирования, позволяет расширить температурное окно активности до диапазона  $100\text{--}300^\circ\text{C}$  и повышает селективность катализатора по отношению к азоту ( $\text{N}_2$ ) примерно в 2 раза [8, с. 285].

5. Экспериментально показано, что плазма погруженных в жидкость импульсных электрических разрядов является эффективным средством для синтеза широкого класса функциональных наноструктурированных материалов с заданными физико-химическими свойствами и морфологией [5; 9, с. 885; 11, с. 377; 14, с. 141; 15, с. 322; 94]. Методом импульсного электрического разряда, создаваемого в жидких средах, синтезированы Cu- и WC-содержащие наночастицы сферической формы с минимальным диаметром 2-4 нм, иглообразные длиной до 200 нм и шириной до 15 нм и эллипсоидальные длиной до 50 нм и шириной до 15 нм структуры, содержащие ZnO, а также материал, содержащий наночастицы размерами 50-100 нм из  $\text{CuFeS}_2$  [9, с. 884; 10, с. 119; 12, с. 377].

6. На примере синтезированных методом погруженного электрического разряда в жидкости каталитически активных

наноструктурированных материалов, содержащих Cu и карбиды вольфрама, показано, что их уникальные фазовый состав и морфология, которые и определяют каталитические свойства, можно целенаправленно регулировать путем изменения параметров разряда, а именно, максимального значения тока в разряде, длительности импульса разряда, а также, в случае генерации разрядов постоянного тока, путем изменения полярности электродов, выполненных из различных материалов [9, с. 884; 10, с. 119; 31].

7. Экспериментально установлено, что инкапсулированные наноразмерные частицы, синтезированные методом погруженного разряда в жидкости и имеющие структуру типа ядро-оболочка, обладают повышенной каталитической активностью в модельных реакциях – электрохимической реакции получения водорода для WC-содержащего наноструктурированного материала и реакции окисления CO для Cu-содержащих образцов – по сравнению с образцами, имеющими другую морфологию (отдельные наночастицы или агломерированные наночастицы) [9, с. 885; 10, с. 116; 29]. Условия дугового разряда с максимальной силой тока 10 А и длительностью 4 мс являются более благоприятными для образования частиц типа ядро-оболочка, чем искрового разряда с максимальной силой тока 60 А и длительностью 30 мкс [9, с. 885; 29].

8. В результате выполненных исследований показана эффективность использования плазмы высокочастотного разряда для повышения активности бесплатиновых катодных электрокатализаторов для топливных элементов [6, 7, 13, 16 – 19]. Катодный электрокатализатор на основе порфирина кобальта CoTMPРР, нанесенный на углеродосодержащий носитель Vulcan XC-72 и обработанный в плазме ВЧ-разряда, создаваемого в Ar в течение 5 минут, повышает максимальную мощность топливного элемента, работающего на жидких реагентах (НСООН/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>), в 1,5 раза по сравнению с мощностью топливного элемента с термически обработанным катализатором на основе CoTMPРР [6, с. S97]. Электрокатализатор на основе фталоцианина железа FePc, синтезированный с использованием плазмы (обработка в плазме ВЧ-разряда в Ar в течение 30 мин при мощности 150 Вт), на 40% активнее катализатора, полученного в результате пиролиза, в электрохимической реакции восстановления кислорода в нейтральной среде при рН=7,0. Каталитическая активность выражалась в терминах плотности тока, полученной при тестировании катализаторов методом хроноамперометрии [13, с. 92]. Использование обработанного в N<sub>2</sub>-плазме ВЧ-разряда в течение 30 мин при мощности 150 Вт бесплатинового катодного катализатора на основе порфирина железа FeTPFPРC1, нанесенного на предварительно функционализированный в N<sub>2</sub>-плазме ВЧ-разряда углеродный носитель Vulcan 72-XC, в НСООН/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>-топливном

элементе приводит к увеличению максимальной мощности топливного элемента в 1,4 раза по сравнению с мощностью  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -топливного элемента с платиновым катодным катализатором [18, с. 3471]. Активность катализатора на основе ацетата железа  $\text{FeAc}$ , синтезированного в  $\text{N}_2$ -плазме ВЧ-разряда при мощности 750 Вт, выраженная в терминах плотности кинетического тока при значении потенциала  $V=0,5$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), превосходила активность пиролизированного катализатора в реакциях восстановления кислорода и перекиси водорода в 3 раза [17, с. S441].

9. Повышение активности бесплатиновых катодных электрокатализаторов коррелирует с повышением концентрации  $\text{O}$  – на поверхности катализаторов на основе порфирина кобальта  $\text{CoTMPP}$  [6, с. S97],  $\text{O}$  и  $\text{N}$  – на поверхности катализаторов на основе фталоцианина железа  $\text{FePc}$  [13, с. 92] и  $\text{N}$  – на поверхности катализаторов на основе ацетата железа  $\text{FeAc}$  [17, с. S442]. Повышение электрокаталитической активности катализатора на основе порфирина железа  $\text{FeTPFPpCl}$  связано с возрастанием поверхностной концентрации атомов  $\text{N}$  в целом, атомов  $\text{N}$ , связанных с металлом, а также атомов  $\text{N}$  в пиррольной форме [18, с. 3471].

10. На основании исследований электрокатализаторов на основе ацетата железа  $\text{FeAc}$  методами рентгеноструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно заключить, что в результате воздействия  $\text{N}_2$ -плазмы ВЧ-разряда наиболее вероятным является формирование каталитически активных центров вида  $\text{FeN}_2/\text{C}$  [17, с. S441].

11. Предложен метод увеличения мощности  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -топливного элемента путем нанесения на титановый газодиффузионный слой с катодной стороны бесплатинового электрокатализатора на основе порфирина кобальта  $\text{CoTMPP}$ , синтезированного плазмохимическим методом. Плазмохимический синтез электрокатализатора состоит в обработке в плазме диэлектрического барьерного разряда в атмосфере  $\text{N}_2$  при нормальном давлении и значении энергии, вложенной в разряд за время обработки,  $E_{eff} = 9700$  Дж,  $\text{CoTMPP}$ , нанесенного методом импрегнирования на размещаемый с катодной стороны титановый газодиффузионный слой, предварительно покрытый функционализированной в  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -плазме ВЧ-разряда гидрогенизированной аморфной углеродной тонкой пленкой ( $\alpha\text{-C:H}$ ). Предложенный метод позволяет повысить мощность  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -топливного элемента на 30% [7, с. 30, с. 32].

12. С помощью атомной силовой микроскопии были установлены индуцированные плазмой ВЧ- или диэлектрического барьерного разряда морфологические изменения самоорганизующихся структур, образованных молекулами порфирина кобальта и железа ( $\text{CoTMPP}$  и  $\text{FeTPFPpCl}$ ) – колец или звездообразных структур – диаметрами 0,2-0,6 мкм и 1-2 мкм,

соответственно, и высотой 20-40 нм, сопровождающие превращения материала прекурсора в активную фазу катализатора. Воздействие плазмы приводит к реорганизации самоорганизующихся структур молекул порфирина следующим образом: высота структур уменьшается приблизительно на 30%; на поверхность носителя осаждаются новые частицы высотой 20-30 нм, формирующиеся, предположительно, в результате деструкции первоначальных структур молекул прекурсора. Более равномерное распределение материала прекурсора на поверхности носителя, вероятно, является одним из факторов, повышающих активность катализаторов [18, с. 3471; 16, с. 3485 – 3488].

13. Воздействие плазмы диэлектрического барьерного и высокочастотного разряда в сочетании с химической модификацией поверхности катализаторов на основе ZnO и TiO<sub>2</sub> путем импрегнирования плазмонными наночастицами или плазмохимическим нанесением полимерных пленок повышает их фотокаталитическую активность в реакциях фотодegradации метилового оранжевого и кофеина [20 – 24]. Воздействие плазмы высокочастотного разряда, сопровождающееся нанесением полиаллиловой нанопленки, на TiO<sub>2</sub>-катализатор повышает константу скорости реакции фотодegradации метилового оранжевого в 4,4 раза [23]. Обработка катализаторов на основе ZnO в плазме диэлектрического барьерного разряда при оптимальных условиях позволяет повысить константу скорости реакции фотодegradации метилового оранжевого приблизительно в 8 раз [22, с. 289]. Оптимальный режим обработки соответствует величине эффективной энергии, вложенной в разряд за время обработки, равной приблизительно 3000 Дж [22, с. 289]. Повышение активности катализаторов на основе ZnO в результате плазменной обработки обусловлено повышением их способности адсорбировать молекулы модельного вещества (метилового оранжевого) и уменьшением поверхностной концентрации гидроксильных групп, конкурирующих с молекулами метилового оранжевого за возможность адсорбции, и сопровождается уменьшением числа дефектов на поверхности катализатора и увеличением времени рекомбинации фотоиндуцированных пар электрон-дырка, что также является одной из причин повышения его фотокаталитической активности [20, с. 139; 21, с. 35]. На основании полученных результатов сформулирована концепция использования плазмы диэлектрического барьерного разряда для повышения активности фотокатализаторов на основе ZnO: для повышения каталитической активности обработку в плазме необходимо проводить, обеспечивая величину эффективной энергии, вложенной в разряд за время обработки, приводящей к уменьшению поверхностной концентрации гидроксильных

групп и увеличению поверхностной концентрации адсорбированных молекул органических примесей, подлежащих фотодеградации.

14. Впервые продемонстрирована эффективность допирования фотокатализаторов на основе оксида цинка плазмонными наночастицами Ag с последующей обработкой в плазме диэлектрического барьерного разряда для повышения их активности в реакциях фотодеградации метилового оранжевого и кофеина [21; 24]. Достигнуто повышение фотокаталитической активности композитных катализаторов наночастицы Ag/ZnO приблизительно в 2 раза в терминах констант скорости реакции фотодеградации кофеина при оптимальных условиях плазменной обработки, обеспечивающей значение эффективной энергии, вложенной в разряд за время обработки, равной 18000 Дж [24, с. 38]. Повышение активности допированных наночастицами катализаторов после плазменной обработки обусловлено увеличением времени рекомбинации фотоиндуцированных зарядов приблизительно в 3 раза для оптимального режима плазменной обработки и изменением морфологии наночастиц, обеспечивающим максимальное соотношение наночастицы/агломераты наночастиц для эффективной реализации схемы переноса электронов из примесных уровней ZnO с участием наночастицы в зону проводимости ZnO [24, с. 37; 67].

15. Разработана концепция использования плазменных сред для обработки фотокатализаторов на основе ZnO, заключающаяся в реализации комплексного подхода, сочетающего химическую модификацию плазмонными наночастицами серебра путем импрегнирования с последующей фиксацией при обработке в плазме диэлектрического барьерного разряда в режиме, соответствующем оптимальному значению поглощенной образцом эффективной энергии, при которой возможно существенное снижение числа агломератов наночастиц на поверхности катализатора при одновременном присутствии на поверхности максимально возможного числа отдельных изолированных наночастиц [24; 67].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Так как образование молекул в лазерной плазме в ряде случаев рассматривают как начальную стадию формирования наночастиц, то полученные результаты о механизмах образования молекул C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>, а также способах влияния на пространственно-временные концентрационные профили молекул C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> в лазерном факеле представляют интерес для выбора оптимальных условий для синтеза наночастиц в лазерной плазме.

Предложенный метод синтеза наноструктурированных катализаторов для нейтрализации NO<sub>x</sub> и CO в выхлопных газах дизельных автомобильных

двигателей, заключающийся в нанесении в лазерной плазме образующихся в ней биметаллических наночастиц на катализатор, полученный традиционным путем, целесообразно использовать для синтеза каталитически активных материалов с расширенным температурным диапазоном до 100-300 °С.

Модификация газодиффузионного слоя топливного элемента с протонообменной мембраной путем нанесения плазмомодифицированного бесплатинового катодного катализатора на основе порфирина может быть применена для повышения мощности топливных элементов указанного вида при снижении использования благородных металлов в качестве катализаторов.

Разработанная концепция метода контролируемого повышения каталитической активности композитных фотокатализаторов на основе ZnO, заключающаяся в реализации комплексного подхода, включающего химическую модификацию плазмонными наночастицами серебра и дальнейшую обработку в плазме диэлектрического барьерного разряда в воздухе при нормальном давлении в течение времени, обеспечивающем оптимальное значение поглощенной образцом энергии, при котором достигается существенное снижение числа агломератов наночастиц на поверхности катализатора и присутствие на поверхности максимально возможного числа отдельных изолированных наночастиц, может быть использована не только для создания фотокаталитически активных материалов в плазменных средах с указанными параметрами, но и для разработки новых методов и концепций повышения эффективности каталитически активных материалов, без использования плазменных сред с конкретными параметрами, но направленных на модификацию физико-химических свойств катализаторов установленным образом.

Анализ полученных результатов позволяет определить наиболее перспективное направление дальнейших исследований в области синтеза каталитически активных материалов с заданными свойствами: развитие методов комбинированного воздействия на материалы, включающего плазменную обработку и химическую или плазмохимическую модификацию, и приводящего к наиболее благоприятным для достижения заданных значений характеристик катализаторов изменениям морфологии и химического состава поверхности. В частности, представляется перспективным исследование влияния параметров плазменных сред на физико-химические характеристики полимерных пленок, нанесенных на фотокатализаторы, с целью установления механизмов повышения активности материалов, модифицированных плазмохимическими методами.

Результаты исследований, выполненные в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы

«Наноматериалы и нанотехнологии», НИР «Разработка физико-химических принципов плазмоактивированного синтеза и модификации микродисперсных полупроводниковых фотокатализаторов, допированных наночастицами», проекта БРФФИ «Получение и модификация наноструктурированных функциональных материалов в плазменно-пылевых средах» и ГПНИ «Конвергенция – 2025» подпрограммы «Микромир, плазма и Вселенная» НИР «Создание научных основ плазмоактивированного взаимодействия наночастиц с поверхностью функциональных материалов с целью разработки новых методов направленного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов», отраженные в отчетах, и, включенные в диссертационную работу, внедрены в учебный процесс (копии Актов внедрения представлены в приложении А к диссертации).

Автор выражает свою глубокую благодарность и признательность профессору Международного государственного экологического института имени А.Д. Сахарова Белорусского государственного университета доктору физико-математических наук, профессору Маскевичу Сергею Александровичу за постоянный интерес и внимание к работе, за плодотворные обсуждения и за неоценимую поддержку, а также за мотивацию на этапе оформления диссертационной работы. Автор искренне признателен академику НАН Беларуси доктору физико-математических наук, профессору Буракову Виктору Семеновичу за внимательное отношение и ценные замечания на протяжении всего периода работы автора в Институте физики НАН Беларуси. Автор благодарен научному консультанту члену-корреспонденту НАН Беларуси доктору физико-математических наук, профессору Тарасенко Николаю Владимировичу за поддержку и разностороннюю помощь на протяжении различных периодов работы над диссертацией.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

### Книги

1. Savastenko N. A., Tarasenko N. V. Optical emission spectroscopy of  $C_2$  and  $C_3$  molecules in laser ablation carbon plasma // Spectroscopy, dynamics and molecular theory of carbon plasmas and vapors: advances in the understanding of the most complex high-temperature elemental system / ed. by L. Nemes, S. Irle. – Singapore, 2011. – Chap. 5. – P. 167–198.

### Статьи

2. Савастенко Н. А. Образование молекул  $C_2$  в лазерной плазме // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 1999. – № 1. – С. 90–93.

3. Burakov V. S., Tarasenko N. V., Savastenko N. A. Plasma chemistry in laser ablation processes // Spectrochimica Acta. Pt. B, Atomic Spectroscopy. – 2001. – Vol. 56, iss. 6. – P. 961–971.

4. Динамика испускания света молекулами  $C_2$  и  $C_3$  в лазерной плазме, создаваемой при двухимпульсном облучении мишени / В. С. Бураков, А. Ф. Бохонов, М. И. Неделько, Н. А. Савастенко, Н. В. Тарасенко // Журн. прикл. спектроскопии. – 2002. – Т. 69, № 6. – С. 787–791.

5. Получение нано- и микрочастиц при помощи искрового разряда в этаноле / В. С. Бураков, Н. А. Савастенко, П. Я. Мисаков, Н. В. Тарасенко // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2005. – Т. 49, № 6. – С. 46–49.

6. Plasma modification of catalysts for the cathode reduction of hydrogen peroxide in fuel cells / V. Brüser, N. A. Savastenko, A. Schmuhl, H. Junge, I. Herrmann, P. Bogdanoff, K. Schreder // Plasma Processes a. Polymers. – 2007. – Vol. 4, suppl. 1. – P. S94–S98.

7. Enhanced electrocatalytic activity of CoTMPP-based catalysts for PEMFCs by plasma treatment / N. A. Savastenko, V. Brüser, M. Brüser, K. Anklam, S. Kutschera, H. Steffen, A. Schmuhl // J. of Power Sources. – 2007. – Vol. 165, iss. 1. – P. 24–33.

8. Synthesis of nanostructured lean- $NO_x$  catalysts by direct laser deposition of monometallic Pt-, Rh- and bimetallic PtRh-nanoparticles on  $SiO_2$  support / N. A. Savastenko, H.-R. Volpp, O. Gerlach, W. Strehlau // J. of Nanoparticle Research. – 2008. – Vol. 10, iss. 2. – P. 277–287.

9. Synthesis of tungsten carbide nanopowder via submerged discharge method / V. S. Burakov, A. V. Butsen, V. Brüser, F. Harnisch, P. Y. Misakov, E. A. Nevar, M. Rosenbaum, N. A. Savastenko, N. V. Tarasenko // J. of Nanoparticle Research. – 2008. – Vol. 10, iss. 5. – P. 881–887.



10. Синтез наночастиц методом импульсного электрического разряда в жидкости / В. С. Бураков, Н. А. Савастенко, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 1. – С. 111–120.
11. Лазерно-индуцированная модификация композитных Cu-C-наноразмерных частиц, синтезированных методом электрического разряда в жидкостях / В. С. Бураков, Н. А. Савастенко, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 3. – С. 372–378.
12. Спектроскопическая диагностика плазмы электрического разряда в жидкости / В. С. Бураков, Е. А. Невар, М. И. Неделько, Н. А. Савастенко, Н. В. Тарасенко // Журн. прикл. спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 6. – С. 907–914.
13. Comparative study on the performance of pyrolyzed and plasma-treated iron(II) phthalocyanine-based catalysts for oxygen reduction in pH neutral electrolyte solutions / F. Harnish, N. Savastenko, F. Zhao, H. Steffen, V. Brüser, U. Schröder // J. of Power Sources. – 2009. – Vol. 193, iss. 1. – P. 86–92.
14. Плазменные синтез и обработка наноразмерных частиц халькопирита / Е. А. Невар, Н. А. Савастенко, В. Брюзер, Д. А. Лопатик, Ф. Мэй, А. В. Буцень, Н. В. Тарасенко, В. С. Бураков // Журн. прикл. спектроскопии. – 2010. – Т. 77, № 1. – С. 136–141.
15. Plasma synthesis and treatment of copper-based nanopowders / N. V. Tarasenko, A. A. Nevar, N. A. Savastenko, T. A. Grigoryeva // Mold. J. of Phys. Sciences. – 2010. – Vol. 9, iss. № 3/4. – P. 314–323.
16. Savastenko N. A., Brüser V. Plasma modification of self-assembled structures of CoTMPP molecules // Appl. Surface Science. – 2011. – Vol. 257, iss. 8. – P. 3480–3488.
17. Effect of plasma treatment on the properties of Fe-Based electrocatalysts / N. A. Savastenko, S. Müller, K. Anklam, M. Brüser, A. Quade, C. Walter, V. Brüser // Surface a. Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205, suppl. 2. – P. S439–S442.
18. Comparative study of plasma treated non-precious catalysts for oxygen and hydrogen peroxide reduction reactions / N. A. Savastenko, K. Anklam, A. Quade, M. Brüser, A. Schmuhl, V. Brüser // Energy a. Environmental Science. – 2011. – Vol. 4, iss. 9. – P. 3461–3472.
19. Enhanced activity of non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction using low temperature plasma treatment / S. Wirth, F. Harnisch, A. Quade, M. Brüser, V. Brüser, U. Schröder, N. A. Savastenko // Plasma Processes a. Polymers. – 2011. – Vol. 10, iss. 8. – P. 914–922.
20. Effect of dielectric barrier discharge plasma treatment on the photoluminescence and photocatalytic properties of ZnO powder / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, N. I. Chubrik,

S. V. Goncharik, S. A. Maskevich // High Temperature Material Processes. – 2017. – Vol. 21, iss. 2. – P. 127–142.

21. Effect of impregnation by silver nanoparticles on the efficiency of plasma-treated ZnO-based catalysts / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, N. I. Chubrik, V. Brüser, A. A. Shcherbovich, S. A. Maskevich // High Temperature Material Processes. – 2020. – Vol. 24, iss. 1. – P. 21–45.

22. A comparative study on photocatalytic activity of ZnO-based photocatalysts treated by dielectric barrier discharge plasma / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, S. A. Maskevich // High Temperature Material Processes. – 2020. – Vol. 24, iss. 4. – P. 275–291.

23. Plasma-assisted synthesis of polymer-capped dye-sensitized TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for methyl orange and caffeine photodegradation / N. A. Savastenko, A. A. Shcherbovich, A. V. Miadzvetski, V. R. Plakhodzka, V. Brüser, S. A. Maskevich // High Temperature Material Processes. – 2021. – Vol. 25, iss. 3. – P. 59–74.

24. Effect of DBD-plasma treatment on activity of ZnO-based photocatalysts impregnated with silver nanoparticles / N. A. Savastenko, A. A. Shcherbovich, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, S. A. Maskevich // High Temperature Material Processes. – 2022. – Vol. 26, iss. 2. – P. 25–42.

### **Статьи в материалах и сборниках конференций**

25. Spectroscopic characterization of microplasmas produced by laser ablation of solids in liquids / V. Burakov, M. Tarasenko, N. Savastenko, P. Misakov, A. Nevar // 2nd International Workshop on Microplasmas, Greifswald, 29–31 May 2006 : [abstracts] / Univ. of Greifswald. – Greifswald, 2006. – P. 62.

26. Pulsed discharge microplasmas in liquids for nanoparticles production / M. Tarasenko, N. Butsen, M. Nedelko, N. Savastenko // 2nd International Workshop on Microplasmas, Greifswald, 29–31 May 2006 : [abstracts] / Univ. of Greifswald. – Greifswald, 2006. – P. 74.

27. Бураков, В. С., Савастенко Н. А., Тарасенко Н. В. Контроль автомобильных выхлопных газов с точки зрения человека и окружающей среды: новые подходы // Природопользование и окружающая среда : сб. науч. ст. / Бел НИЦ «Экология» ; редкол.: О. Б. Белый (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2008. – С. 20–29.

28. Synthesis of Cu and Cu<sub>2</sub>O nanopowders by pulsed discharge in solution process for catalytic application [Electronic resource] / V. S. Burakov, A. V. Butsen, P. Y. Misakov, A. A. Nevar, V. Z. Radkevich, N. A. Savastenko,

N. V. Tarasenko // XXVIII international conference on phenomena in ionized gases, Prague, 15–20 July 2007 : proceedings / Inst. of Plasma Physics of the Czech Acad. of Sciences [et al.] ; ed. by J. Schmidt [et al.]. – Prague, 2007. – 1 electronic optic disk (CD-ROM).

29. Burakov V. S. Savastenko N. A., Tarasenko N. V. Electrical discharges in liquids for nanoparticles production [Electronic resource] // XXVIII international conference on phenomena in ionized gases, Prague, 15–20 July 2007 : proceedings / Inst. of Plasma Physics of the Czech Acad. of Sciences [et al.] ; ed. by J. Schmidt [et al.]. – Prague, 2007. – 1 electronic optic disk (CD-ROM).

30. Получение наноразмерного порошка карбида вольфрама методом искрового разряда в этаноле / В. С. Бураков, Н. А. Савастенко, П. Я. Мисаков, Н. В. Тарасенко // Актуальные проблемы физики твердого тела: ФТТ-2005 : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 26–28 окт. 2005 г. : в 2 т. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т физики твердого тела и полупроводников, Белорус. респ. фонд фундам. исслед. ; редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2005. – Т. 2. – С. 435–437.

31. Осаждение оксида цинка на поверхности кремния методом термического испарения в атмосфере аргона / В. С. Бураков, П. Я. Мисаков, Н. А. Савастенко, Н. В. Тарасенко, М. И. Маркевич, А. М. Чапланов // Актуальные проблемы физики твердого тела: ФТТ-2005 : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 26–28 окт. 2005 г. : в 2 т. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т физики твердого тела и полупроводников, Белорус. респ. фонд фундам. исслед. ; редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2005. – Т. 2. – С. 373–374.

32. Синтез наноразмерных структур металлов электроразрядным методом: влияние рабочей жидкости и параметров разряда на морфологию и состав наночастиц / В. С. Бураков, А. В. Буцень, Е. И. Мосунов, П. Я. Мисаков, Е. А. Невар, М. И. Неделько, Н. А. Савастенко, Н. В. Тарасенко // Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 нояб. 2016 г. : в 3 т. / Нац. акад. наук Беларуси, Объед. ин-т физики твердого тела и полупроводников, Белорус. респ. фонд фундам. исслед. ; редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2007. – Т. 3. – С. 142–144.

33. Plasma-assisted synthesis and modification of ZnO nanoparticles / A. A. Nevar, N. V. Tarasenko, V. S. Burakov, N. A. Savastenko, V. Brüser // Plasma physics and plasma technology : VI Intern. conf., Minsk, 28 Sept. –2 Oct., 2009 : contributed papers : in 2 vol. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus, Joint Instit. for High Temperatures of the Rus. Acad. of Sciences. – Minsk, 2009. – Vol. 1 : (Sections 1–3, 5). – P. 398–401.

34. Ar:O<sub>2</sub> Plasma treatment of CuFeS<sub>2</sub> nanoparticles / F. May, N. A. Savastenko, V. Brüser, D. A. Lopatik, A. A. Nevar, A. V. Butsen, N. V. Tarasenko // Plasma physics and plasma technology : VI Intern. conf., Minsk, 28 Sept. – 2 Oct. 2009 : contributed papers : in 2 vol. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus, Joint Instit. for High Temperatures of the Rus. Acad. of Sciences. – Minsk, 2009. – Vol. 1 : (Sections 1–3, 5). – P. 382–385.

35. Plasma-assisted synthesis of electrocatalysts / N. A. Savastenko, V. Brüser, K. Anklam, A. Schmuhl, H. Junge // Plasma physics and plasma technology : VI Intern. conf., Minsk, 28 Sept. – 2 Oct. 2009 : contributed papers : in 2 vol. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus, Joint Instit. for High Temperatures of the Rus. Acad. of Sciences. – Minsk, 2009. – Vol. 2 : (Sections 4, 6, 7). – P. 596–599.

36. Savastenko N. A., Brüser V., Anklam K. Plasma-assisted synthesis of porphyrin-based catalyst // 19th international symposium on plasma chemistry (ISPC-2009), Bochum, 26–31 July 2009 / Intern. Union of Pure a. Appl. Chemistry ; conf. chairs: A. von Keudell, J. Winter. – Bochum, 2009. – URL: <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc19/papers/46.pdf> (дата обращения: 01.08.2022).

37. Electrical discharge plasma in liquid for nanoparticles fabrication / N. Tarasenko, A. Nevar, N. Savastenko, M. Nedelko // 19th international symposium on plasma chemistry (ISPC-2009), Bochum, 26–31 July 2009 / Intern. Union of Pure and Appl. Chemistry ; conf. chairs: A. von Keudell, J. Winter. – Bochum, 2009. – URL: <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc19/papers/290.pdf> (дата обращения: 01.08.2022).

38. Modifizierung platinfreier metallorganischer Katalysatoren mittels Niedertemperaturplasmen / N. A. Savastenko, W. Brüser, K. Anklam, A. Schmul, H. Jung // Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik 2009 : 16 Sympos. Nutzung Regenerativer Energiequellen u. Wasserstofftechnik, Stralsund, 5–7 Nov. 2009 / Fachhochschule Stralsund ; ed.: J. Lehmann, T. Lushtinetz. – Stralsund, 2009. – P. 168–172.

39. Savastenko N. A., Brüser V. Environmental impact reduction through clean technologies: application of plasma technology for the development of fuel cell electrocatalysts // Научно-методическое обеспечение деятельности по охране окружающей среды: проблемы и перспективы : сб. науч. тр. / Бел НИЦ «Экология» ; редкол.: В. И. Ключенович (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2011. – С. 213–222.

40. Comparative study on the effect of RF and DBD plasma treatment on photocatalytic activity of ZnO-based catalyst / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, N. I. Chubrik, V. A. Lyushkevich, S. V. Goncharik, V. M. Astreiko // Plasma

physics and plasma technology : contributed papers [of the] VIII Intern. conf., Minsk, 14–18 Sept. 2015 : in 2 vol. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus [et al.] ; ed. board: V. S. Burakov, I. I. Filatova, M. S. Usachonak. – Minsk, 2015. – Vol. 2 : (Sections 4–5). – P. 411–414.

41. Повышение фотокаталитической активности ZnO методом плазменной обработки / Н. А. Савастенко, И. И. Филатова, Н. И. Чубрик, С. В. Гончарик, В. А. Люшкевич // Сахаровские чтения 2015: экологические проблемы XXI века : материалы 15-й междунар. науч. конф., Минск, 21–22 мая 2015 г. / Междунар. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова ; под общ. ред. С. С. Позняка, Н. А. Лысухо. – Минск, 2015. – С. 296–297.

42. Савастенко Н. А. Исследование *in situ* электрокаталитических свойств катализаторов на основе фталоцианина железа (FePc) с помощью атомно-силовой микроскопии // Сахаровские чтения 2015: экологические проблемы XXI века : Материалы 15-й междунар. науч. конф., Минск, 21–22 мая 2015 г. / Междунар. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова ; под общ. ред. С. С. Позняка, Н. А. Лысухо. – Минск, 2015. – С. 297–298.

43. Савастенко Н. А. *In-situ* АСМ-исследование электрохимической активности плазменно-модифицированных катализаторов на основе фталоцианина железа (FePc) // Инновационные технологии обучения физико-математическим дисциплинам : Материалы VII Междунар. науч.-практ. интернет-конф., Мозырь, 24–27 марта 2015 г. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: И. Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2015. – С. 222–223.

44. Савастенко Н. А., Филатова И. И. Исследование плазменно-модифицированных фотокатализаторов на основе оксида цинка (ZnO) методами фотолюминесцентной спектроскопии и фотометрии // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы VIII Междунар. науч.-практ. интернет-конф., Мозырь, 22–25 марта 2016 г. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: И. Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2016. – С. 173–175.

45. Effect of air-plasma surface treatment to the enhancement of ZnO photocatalytic activity under ultraviolet light irradiation / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, M. T. Gabdullin, V. A. Lyushkevich, N. I. Chubrik, T. S. Ramasanov, X. A. Abdullin, V. A. Kalkosova // Труды XI Белорусско-Сербского симпозиума «Физика и диагностика лабораторной и астрофизической плазмы» (ФДП-11), Минск, 15–19 дек. 2016 г. / Ин-т физики Нац. акад. наук Беларуси ; под ред. А. Н. Чумакова, М. М. Кураицы, М. С. Усачёнка. – Минск, 2016. – С. 46–49.

46. Повышение активности фотокатализаторов для очистки воды путем обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда / Н. А. Савастенко,

И. И. Филатова, В. А. Люшкевич, Н. И. Чубрик, М. Т. Габдуллин, Т. С. Рамазанов, Х. А. Абдуллин, В. А. Калкозова // Сахаровские чтения 2017: экологические проблемы XXI века : Материалы 17-й междунар. науч. конф., Минск, 18–19 мая 2017 г. : в 2 ч. / Междунар. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Белорус. гос. ун-та ; под общ. ред. С. А. Маскевича, С. С. Позняка. – Минск, 2017. – Ч. 2. – С. 209–210.

47. Савастенко Н. А. Повышение фотокаталитической активности оксида цинка, синтезированного гидротермальным методом после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы IX Междунар. науч.-практ. интернет-конф., Мозырь, 21–24 марта 2017 г. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: И. Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2017. – С. 178–180.

48. Effect of plasma treatment on photocatalytic activity of Zinc Oxide / V. A. Lushkevich, N. A. Savastenko, I. I. Filatova, N. I. Chubrik, S. V. Goncharic // Proceedings of the XII symposium of Belarus and Serbia on physics and diagnostics of laboratory and astrophysical plasmas (PDP-12), Belgrade, 27–31 Aug. 2018 / Univ. of Belgrade ; ed.: M. M. Kuraica, B. M. Obradovic, N. Cvetanovic. – Belgrade, 2018. – P. 61–64.

49. Plasma application for catalysts preparation / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, V. Brüser, S. A. Maskevich // IX international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9), Minsk, 17–21 Sept. 2018 : contributed papers / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus ; ed.: N. V. Tarasenko, A. A. Nevar, N. N. Tarasenska. – Minsk, 2018. – P. 319–322.

50. DBD-plasma treatment of photocatalyst impregnated with silver nanoparticles / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, N. I. Chubrik, N. D. Strekal, A. A. Shcherbovich, S. A. Maskevich // IX international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9), Minsk, 17–21 Sept. 2018 : contributed papers / B. I. Stepanov Inst. of Physics Nat. Acad. of Sciences of Belarus ; ed.: N. V. Tarasenko, A. A. Nevar, N. N. Tarasenska. – Minsk, 2018. – P. 425–428.

51. Effect of electrical characteristics of DBD on the performance of DBD plasma treated ZnO-based photocatalysts / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, N. I. Chubrik, S. A. Maskevich // IX international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9), Minsk, 17–21 Sept. 2018 : contributed papers / B. I. Stepanov Inst. of Physics Nat. Acad. of Sciences of Belarus ; ed.: N. V. Tarasenko, A. A. Nevar, N. N. Tarasenska. – Minsk, 2018. – P. 429–432.

52. Savastenko N. A, Brüser V., Maskevich S. A. Plasma-assisted synthesis of polymer-capped dye-sensitised TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for methyl orange photodecomposition // IX international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9), Minsk, 17–21 Sept. 2018 : contributed papers / V. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus ; ed.: N. V. Tarasenko, A. A. Nevar, N. N. Tarasenko. – Minsk, 2018. – P. 433–437.

53. Влияние импрегнирования наночастицами серебра на активность обработанных в плазме катализаторов на основе ZnO в реакциях фотодеградации органических веществ в водных средах / Н. А. Савастенко, И. И. Филатова, В. А. Люшкевич, Н. Д. Стрекаль, А. А. Щербович, С. А. Маскевич // Сахаровские чтения 2018: экологические проблемы XXI века : Материалы 18-й междунар. науч. конф., Минск, 17–18 мая 2018 г. : в 3 ч. / Междунар. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Белорус. гос. ун-та ; под общ. ред. С. А. Маскевича, С. С. Позняка. – Минск, 2018. – Ч. 3. – С. 86–87.

54. Плазменная обработка фотокатализаторов на основе ZnO, импрегнированных наночастицами серебра / Н. А. Савастенко, И. И. Филатова, В. А. Люшкевич, Н. Д. Стрекаль, А. А. Щербович, С. А. Маскевич // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композитные материалы. Сварка : сб. докл. 11-го Междунар. симпоз., Минск, 10–12 апр. 2019 г. : в 2 ч. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – Ч. 2. – С. 296–304.

55. Савастенко Н. А. Влияние параметров обработки катализаторов в плазме на их активность. II Фотокаталитическая активность катализаторов на основе ZnO в реакции разложения метилового оранжевого // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы XI Междунар. науч.-практ. конф., Мозырь, 28–29 марта 2019 г. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: Т. В. Карпинская (отв.ред.) [и др.]. – Мозырь, 2019. – С. 247–249.

56. Савастенко Н. А. Влияние параметров обработки катализаторов в плазме на их активность. I Определение характеристик плазмы диэлектрического разряда // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы XI Междунар. науч.-практ. интернет-конф., Мозырь, 28–29 марта 2019 г. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: Т. В. Карпинская (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2019. – С. 245–247.

57. Savastenko N., Brüser V., Lyushkevich V. Влияние плазмонных наночастиц на характеристики плазмоактивированных фотокатализаторов // Сахаровские чтения 2019 года: экологические проблемы XXI века: Материалы 19-й междунар. науч. конф., Минск, 23–24 мая 2019 г. : в 3 ч. /

Международ. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Белорус. гос. ун-та ; редкол.: А. Н. Батян [и др.] ; под общ. ред. С. А. Маскевича, С. С. Позняка. – Минск, 2019. – Ч. 3. – С. 154–157.

58. Savastenko N., Brüser V., Maskevich S. Plasma-assisted methods for enhancement the photocatalytic performance of  $TiO_2$  // Сахаровские чтения 2019 года: экологические проблемы XXI века : Материалы 19-й междунар. науч. конф., Минск, 23–24 мая 2019 г. : в 3 ч. / Международ. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Белорус. гос. ун-та ; редкол.: А. Н. Батян [и др.] ; под общ. ред. С. А. Маскевича, С. С. Позняка. – Минск, 2019. – Ч. 3. – С. 158–161.

59. Influence of plasma treatment on photocatalytic activity of ZnO doped with Ag / A. Shcherbovich, V. Lyushkevich, N. Savastenko, I. Filatova, S. Maskevich // Сахаровские чтения 2020 года: экологические проблемы XXI века : Материалы 20-й междунар. науч. конф., Минск, 21–22 мая 2020 г. : в 2 ч. / Международ. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Белорус. гос. ун-та ; редкол.: А. Н. Батян [и др.] ; под общ. ред. С. А. Маскевича, М. Г. Герменчук. – Минск, 2020. – Ч. 2. – С. 451–455.

60. Фотодеградация фармакологических отходов в присутствии плазмоактивированных катализаторов, допированных наночастицами серебра / Н. А. Савастенко, А. А. Щербович, Е. Д. Пытляк, Е. А. Лобова // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы XII Междунар. науч.-практ. конф., Мозырь, 5–6 марта 2020 г. : в 2 ч. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: И. Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2020. – Ч. 1. – С. 198–200.

61. Савастенко Н. А., Щербович А. А., Маскевич С. А. Влияние плазменной обработки на экситон-плазмонную связь в полупроводниковых фотокатализаторах, допированных наночастицами серебра // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы XII Междунар. науч.-практ. конф., Мозырь, 5–6 марта 2020 г. : в 2 ч. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: И. Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2020. – Ч. 1. – С. 196–198.

62. Плазмоактивированный синтез фотокатализаторов на основе полупроводниковых материалов для фотодеградации органических примесей и фармакологических отходов в водных средах / Н. А. Савастенко, А. А. Щербович, А. В. Медведский, С. А. Маскевич // Сахаровские чтения 2021 года: экологические проблемы XXI века : Материалы 21-й междунар. науч. конф., Минск, 20–21 мая 2021 г. : в 2 ч. / Международ. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Белорус. гос. ун-та ; редкол.: А. Н. Батян [и др.] ; под общ. ред. С. А. Маскевича, М. Г. Герменчук. – Минск, 2021. – Ч. 2. – С. 206–209.



63. Савастенко Н. А., Медведский А. В., Плоходько В. П. / Адсорбционная активность фотокатализаторов на основе диоксида титана для фотодеградации метилового оранжевого и кофеина бензоата натрия // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы XIII Междунар. науч.-практ. конф., Мозырь, 25–26 марта 2021 г. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: И. Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2021. – С. 235–237.

64. Савастенко Н. А., Щербович А. А. Физико-химические свойства плазмо-активированных фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$ : I. Исследование методом инфракрасной спектроскопии поглощения // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы XIII Междунар. науч.-практ. конф., Мозырь, 25–26 марта 2021 г. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: И. Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2021. – С. 237–239.

65. Савастенко Н. А., Щербович А. А. Физико-химические свойства плазмо-активированных фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$ . II. Исследование методом кинетической флуоресцентной спектроскопии // Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам : Материалы XIII Междунар. науч.-практ. конф., Мозырь, 25–26 марта 2021 г. / Мозыр. гос. пед. ун-т ; редкол.: И. Н. Ковальчук (отв. ред.) [и др.]. – Мозырь, 2021. – С. 239–241.

66. Plasma induced modification of ZnO-based photocatalysts doped with plasmonic nanoparticles / N. A. Savastenko, A. A. Shcherbovich, A. V. Miadzvetski, V. A. Lyushkevich, I. I. Filatova, S. A. Maskevich // X international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-10), Minsk, 12–16 Sept. 2022 : contributed papers / The Nat. Acad. of Sciences of Belarus, B. I. Stepanov Inst. of Physics, Joint Inst. for High Temperatures of the Rus. Acad. of Sciences ; ed.: N. V. Tarasenko [et al.]. – Minsk, 2022. – P. 307–310.

67. The effect of DBD plasma on the morphology of Ag nanoparticles used in photocatalysis / N. A. Savastenko, A. A. Shcherbovich, V. A. Lyushkevich, I. I. Filatova, S. A. Maskevich // X international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-10), Minsk, 12–16 Sept. 2022 : contributed papers / The Nat. Acad. of Sciences of Belarus, B. I. Stepanov Inst. of Physics, Joint Inst. for High Temperatures of the Rus. Acad. of Sciences ; ed.: N. V. Tarasenko [et al.]. – Minsk, 2022. – P. 311–315.

68. Enhancement of the photocatalytic efficiency of nanostructured materials via plasma treatment / N. A. Savastenko, A. A. Shcherbovich, V. A. Lyushkevich, I. I. Filatova, S. A. Maskevich // X international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-10), Minsk, 12–16 Sept. 2022 : contributed papers / The Nat. Acad. of Sciences of Belarus, B. I. Stepanov Inst. of

Physics, Joint Inst. for High Temperatures of the Rus. Acad. of Sciences ; ed.: N. V. Tarasenko [et al.]. – Minsk, 2022. – P. 315–318.

### Тезисы докладов

69. Optical emission characteristics of carbon plasma produced by single- and double-pulse laser ablation / V. S. Burakov, A. F. Bokhonov, M. I. Nedel'ko, N. A. Savastenko, N. V. Tarasenko // XXVI international conference on phenomena in ionized gases (ICPIG 2003), Greifswald, 15–20 July, 2003 : book of abstr. / Univ. of Greifswald ; ed. by J. Meichsner. – Greifswald, 2003. – P. 207–208.

70. Plasma modification of catalysts for the cathode reduction of hydrogen peroxide in fuel cells / V. Brüser, K. Schroeder, P. Bogdanoff, I. Herrmann, A. Schmuhl, N. Savastenko // Tenth international conference on plasma surface engineering (PSE 2006) : conf. a. exhib., Garmisch-Partenkirchen, 10–15 Sept. 2006 / Europ. Joint Comm. on Plasma a. Ion Surface Engineering (EJC) ; ed.: W. Moeller. – [S. l.], 2006. – P. 234.

71. Synthesis of Cu and Cu<sub>2</sub>O nanopowders by pulsed discharge in solution process for catalytic application / V. S. Burakov, A. V. Butsen, P. Y. Misakov, A. A. Nevar, V. Z. Radkevich, N. A. Savastenko, N. V. Tarasenko // XXVIII international conference on phenomena in ionized gases (ICPIG 2007), Prague, July 15–20, 2007 : book of abstr. / Inst. of Plasma Physics of the Czech Acad. of Sciences [et al.] ; ed. by J. Schmidt [et al.]. – Prague, 2007. – P. 56.

72. Burakov V., Savastenko N., Tarasenko N. Electrical discharges in liquids for nanoparticles production // XXVIII international conference on phenomena in ionized gases (ICPIG 2007), Prague, 15–20 July 2007 : book of abstr. / Inst. of Plasma Physics of the Czech Acad. of Sciences [et al.] ; ed. by J. Schmidt [et al.]. – Prague, 2007. – P. 57.

73. Фазовый состав наноразмерных частиц карбида вольфрама, синтезированных методом электрического разряда в жидкости / В. С. Бураков, А. В. Буцень, Е. И. Мосунов, П. Я. Мисаков, А. А. Невар, Н. А. Савастенко, Н. В. Тарасенко // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007», Новосибирск, 13–16 марта 2007 г. : тез. докл. / Ин-т химии твердого тела и механохимии Сиб. отд-ния Рос. акад. наук. – Новосибирск, 2007. – С. 116.

74. Comparative study on the performance of pyrolyzed and plasma-treated iron(II) phthalocyanine-based catalysts for oxygen reduction in pH neutral electrolyte solutions / F. Harnish, N. Savastenko, F. Zhao, H. Steffen, V. Brüser, U. Schröder // Fuel cells science and technology 2008: scientific advances in fuel

cell systems, Copenhagen, 8–9 Oct. 2008 : [abstracts] / sympos. chairman L. Sjunnesson. – Copenhagen, 2008. – P. 2.2.

75. Savastenko N. A., Brüser V., Anklam K. Plasmatechnische Synthese edelmetallfreier metallorganischer Katalysatoren // 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11–13 März 2009 : Tagungshandbuch / Jahrestreffen Dt. Katalytiker, Dt. Ges. für Katalyse. – Frankfurt, 2009. – S. 413–414.

76. Modifizierung edelmetallfreier metallorganischer Katalysatoren mittels Niedertemperaturplasmen / N. Savastenko, V. Brüser, K. Anklam, A. Schmuhl, H. Junge // DPG-Frühjahrstagung der Fachverbände Plasmaphysik, Kurzzeitphysik und Extraterrestrische Physik, Greifswald, 30 März – 2 Apr. 2009 : [Thesen] / Dt. Phys. Ges. – Greifswald, 2009. – S. 49.

77. Effect of plasma treatment on the properties of Fe- based electrocatalysts / N. A. Savastenko, S. Müller, K. Anklam, M. Brüser, A. Qade, C. Walter, V. Brüser // Twelfth international conference on plasma surface engineering (PSE 2010), Garmisch-Partenkirchen, 13–17 Sept. 2010 : abstracts / Europ. Joint Comm. on Plasma a. Ion Surface Engineering ; ed. W. Moeller. – [S. l.], 2010. – P. 240.

78. Plasmatechnische Synthese Fe-N/C-basierter Brennstoffzellenkatalysatoren / N. A. Savastenko, V. Brüser, K. Anklam, A. Schmuhl, H. Junge // 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 10 – 12 März 2010 : Tagungsband / Jahrestreffen Dt. Katalytiker, Dt. Ges. für Katalyse. – Frankfurt, 2010. – S. 422–423.

79. Modification of the Fe-N/C-based catalysts for fuel cells via lowtemperature plasma / N. A. Savastenko, S. Müller, K. Anklam, M. Brüser, A. Qade, C. Walter, V. Brüser // Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik 2010 : 17 Sympos. Nutzung Regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik, Stralsund, 4–6 Nov. 2010 : [Thesen] / Fachhochschule Stralsund ; ed.: J. Lehmann, T. Lushtinets. – Stralsund, 2010. – S. 5.

80. Platinfreie Katalysatoren für die Wasserstoff/Wasserstoffperoxid-Brennstoffzelle / A.-E. Surkus, J. R. Noyes, J. V. Rajenahally, H. Junge, N. Savastenko, V. Brüser, M. Beller // Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik 2010 : 17 Sympos. Nutzung Regenerativer Energiequellen u. Wasserstofftechnik, Stralsund, 4–6 Nov. 2010 : [Thesen] / Fachhochschule Stralsund ; ed.: J. Lehmann, T. Lushtinets. – Stralsund, 2010. – S. 46–48.

81. Savastenko N. A., Brüser V. Application of plasma technology for environmentally friendly electrocatalyst preparation // Сахаровские чтения 2012 года: экологические проблемы XXI века : Материалы 12-й междунар. науч. конф., Минск, 17–18 мая 2012 г. / Междунар. гос. экол. ун-т им. А. Д. Сахарова [и др.] ; под общ. ред. С. П. Кундаса, С. С. Позняка, Н. А. Лысухо. – Минск, 2012. – С. 424.

82. Повышение активности катализаторов плазменными методами / И. И. Филатова, Н. А. Савастенко, В. А. Люшкевич, С. В. Гончарик, Н. И. Чубрик, Т. С. Рамазанов, М. Т. Габдуллин, Х. А. Абдуллин, М. К. Досболаев // V Конгресс физиков Беларуси (посвященный Международному году света), Минск, 27–30 окт. 2015 г. : сб. науч. тр. / Нац. акад. наук [и др.] ; редкол.: С. Я. Килин (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2015. – С. 112–113.

83. Каталитические свойства нанокристаллического оксида цинка, модифицированного в плазме барьерного разряда / В. А. Люшкевич, Н. А. Савастенко, И. И. Филатова, Н. И. Чубрик, С. В. Гончарик, С. А. Маскевич // VI Конгресс физиков Беларуси, посвященный Году науки в Республике Беларусь, Минск, 20–23 нояб. 2017 г. : сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: С. Я. Килин (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2017. – С. 227–228.

84. Plasma application for catalysts preparation / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, V. Brüser, S. A. Maskevich // IX international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9), Minsk, 17–21 Sept. 2018 : progr. a. book of abstr. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus [et al.] ; ed. by N. Tarasenko, A. Nevar, N. Tarasenska. – [Minsk, 2018]. – P. 19.

85. DBD-plasma treatment of photocatalyst impregnated with silver nanoparticles / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, N. D. Strekal, A. A. Shcherbovich, S. A. Maskevich // IX international conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9), Minsk, 17–21 Sept. 2018 : progr. a. book of abstr. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus [et al.] ; ed. by N. Tarasenko, A. Nevar, N. Tarasenska. – [Minsk, 2018]. – P. 51.

86. Effect of electrical characteristics of DBD on the performance of DBD plasma treated ZnO-based photocatalysts / N. A. Savastenko, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, N. I. Chubrik, S. A. Maskevich // IX International conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9), Minsk, 17–21 Sept. 2018 : progr. a. book of abstr. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus [et al.] ; ed. by N. Tarasenko, A. Nevar, N. Tarasenska. – [Minsk, 2018]. – P. 52.

87. Savastenko, N. A., Brüser V., Maskevich S. A. Plasma-assisted synthesis of polymer-capped dye-sensitised TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for methyl orange photodecomposition // IX International conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-9), Minsk, 17–21 Sept. 2018 : progr. a. book of abstr. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus [et al.] ; ed. by N. Tarasenko, A. Nevar, N. Tarasenska. – [Minsk, 2018]. – P. 52.

88. Enhancement of the photocatalytic efficiency of nanostructured materials via plasma treatment / N. A. Savastenko, A. A. Shcherbovich, V. A. Lyushkevich, I. I. Filatova, S. A. Maskevich // X International conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-10), Minsk, 12–16 Sept. 2022 : progr. a. book of abstr. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus [et al.]. – [Minsk, 2022]. – P. 16.

89. The effect of DBD plasma on the morphology of Ag nanoparticles used in photocatalysis / N. A. Savastenko, A. A. Shcherbovich, V. A. Lyushkevich, I. I. Filatova, S. A. Maskevich // X International conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-10), Minsk, 12–16 Sept. 2022 : progr. a. book of abstr. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus [et al.]. – [Minsk, 2022]. – P. 53.

90. Plasma induced modification of hybrid ZnO-based photocatalysts doped with plasmonic nanoparticles / N. A. Savastenko, A. A. Shcherbovich, A. V. Miadzvetski, I. I. Filatova, V. A. Lyushkevich, S. A. Maskevich // X International conference «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-10), Minsk, 12–16 Sept. 2022 : progr. a. book of abstr. / B. I. Stepanov Inst. of Physics of the Nat. Acad. of Sciences of Belarus [et al.]. – [Minsk, 2022]. – P. 53.

## Патенты

91. Способ получения наноразмерного порошка карбида вольфрама [Электронный ресурс]: Патент ВУ № 9544 / Бураков В.С., Савастенко Н.А., Мисаков П.Я., Тарасенко Н.В. – Оpubл. 30.08.2007. – Режим доступа: <https://bypatents.com/4-9544-sposob-polucheniya-nanorazmernogo-poroshka-karbida-volframa.html>. – Дата доступа 06.12.2022.

## РЕЗЮМЕ

Савастенко Наталья Александровна

### Плазменные методы синтеза и модификации новых функциональных нано- и микродисперсных материалов

*Ключевые слова:* плазма, плазменная обработка, наночастицы, плазмонные наночастицы, наноструктурированные катализаторы, электрокатализаторы, фотокатализаторы

*Цель работы:* Цель диссертационной работы заключается в установлении механизмов влияния плазмоиндуцированных процессов на поверхности наноструктурированных каталитически активных материалов, синтезированных или модифицированных в плазменных средах, приводящих к повышению электро- и фотокаталитической активности материалов, для последующего использования при разработке новых методов целенаправленного синтеза функциональных материалов с заданными свойствами.

*Методы исследования:* методы спектроскопии, вольтамперометрия, электронная и атомно-силовая микроскопия.

*Основные результаты и их новизна.* На основании установленного механизма влияния плазмоиндуцированных изменений физико-химических свойств поверхности катализаторов на их каталитическую активность разработаны концепции использования плазменных сред для синтеза наноструктурированных катализаторов для нейтрализации  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей с расширенным температурным окном активности в диапазоне 100-300 °С и повышенной селективностью по отношению к  $\text{N}_2$ , а также электрокатализаторов на основе порфиринов и фотокатализаторов на основе  $\text{ZnO}$  с целью повышения их активности. Впервые продемонстрирована эффективность допирования фотокатализаторов на основе  $\text{ZnO}$  плазмонными наночастицами  $\text{Ag}$  с последующей обработкой в плазме диэлектрического барьерного разряда для повышения их активности в реакциях фотодеградации метилового оранжевого и кофеина.

*Рекомендации по использованию и область применений.* Разработанные концепции использования плазменных сред для контролируемого повышения каталитической активности материалов может быть использована при синтезе новых функциональных материалов.

## РЭЗІЮМЭ

Савасценка Наталля Аляксандраўна

### Плазменныя метады сінтэзу і мадыфікацыі новых функцыянальных нана- і мікрадысперсных матэрыялаў

*Ключавыя словы:* плазма, плазменная апрацоўка, наначасціцы, плазмонныя наначасціцы, нанаструктураваныя каталізатары, электракаталізатары, фотакаталізатары.

*Мэта працы:* Мэтай дысертацыйнай працы з'яўляецца ўсталяванне механізмаў уплыву плазменна-індукаваных працэсаў на паверхні нанаструктураваных каталітычна актыўных матэрыялаў, сінтэзаваных ці мадыфікаваных у плазменных асяроддзях, якія прыводзяць да павелічэння электра- і фотакаталітычных актыўнасцяў матэрыялаў, для наступнага выкарыстання пры распрацоўцы новых метадаў мэтанакіраванага сінтэзу функцыянальных матэрыялаў з зададзенымі ўласцівасцямі.

*Метады даследавання:* метады спектраскапіі, вольтампераметрыя, электронная і атамна-сілавая мікраскапія.

*Асноўныя вынікі і іх навізна.* На падставе ўсталяванага механізму уплыву плазменна-індукаваных змен фізіка-хімічных уласцівасцяў паверхні каталізатараў на іх каталітычную актыўнасць распрацаваны канцэпцыі выкарыстання плазменных асяроддзяў для сінтэзу нанаструктураваных каталізатараў для нейтралізацыі  $\text{NO}_x$  і  $\text{CO}$  у выхлапных газах дызельных аўтамабільных рухавікоў з пашыраным тэмпературным акном актыўнасці ў дыяпазоне  $100\text{-}300^\circ\text{C}$  і ўзвышанай селектыўнасцю ў стаўленні да  $\text{N}_2$ , а таксама электракаталізатараў на аснове парфірынаў і фотакаталізатараў на аснове  $\text{ZnO}$  з мэтай узняцця іх актыўнасці. Упершыню прадэманстравана эфектыўнасць дапавання фотакаталізатараў на аснове  $\text{ZnO}$  плазмоннымі наначасціцамі  $\text{Ag}$  з наступнай апрацоўкай у плазме дыэлектрычнага бар'ернага разраду для ўзняцця іх актыўнасці ў рэакцыях фотадэградацыі метылавага аранжавага і кафеіну.

*Рэкамендацыі па выкарыстанні і вобласць ужыванняў.* Распрацаваныя канцэпцыі выкарыстання плазменных асяроддзяў для кантраляванага узняцця каталітычнай актыўнасці матэрыялаў можа быць выкарыстана пры сінтэзе новых функцыянальных матэрыялаў.

## SUMMARY

**Savastenko Natalya Alexandrovna**

### **Plasma Methods for the Synthesis and Modification of New Functional Nano- and Microdisperse Materials**

*Keywords:* plasma, plasma treatment, nanoparticles, plasmonic nanoparticles, nanostructured catalysts, electrocatalysts, photocatalysts

*Aim of research:* The aim of the dissertation is to establish the mechanisms of the influence of plasma-induced processes on the surfaces of nanostructured catalytically active materials synthesized or modified in plasma media, leading to an increase in the electro- and photocatalytic activity of materials, for subsequent use in the development of new methods for the aimed synthesis of functional materials with specified properties.

*Research methods:* methods of spectroscopy, voltammetry, electron and atomic force microscopy.

*The results obtained and their novelty.* Based on the established mechanism of the influence of plasma-induced changes in the physicochemical properties of the catalyst surface on their catalytic activity, concepts have been developed for using plasma media for the synthesis of nanostructured catalysts for neutralizing NO<sub>x</sub> and CO in the exhaust gases of diesel automobile engines with an extended temperature window of activity in the range of 100–300°C and increased selectivity with respect to N<sub>2</sub>, as well as electrocatalysts based on porphyrins and photocatalysts based on ZnO in order to increase their activity. The efficiency of doping photocatalysts based on ZnO with plasmonic Ag nanoparticles followed by treatment in a dielectric barrier discharge plasma to increase their activity in the photodegradation of methyl orange and caffeine has been demonstrated for the first time.

*Recommendations for use and application fields.* The developed concepts for the use of plasma media for a controlled increase in the catalytic activity of materials can be used in the synthesis of new functional materials.



САВАСТЕНКО Наталья Александровна

ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ  
КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНО- И МИКРОДИСПЕРСНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук  
по специальности 01.04.08 – Физика плазмы

Подписано в печать 15.04.2024. Формат 60x90/16.  
Тип бумаги – офисная. Гарнитура – «Times». Печать – ризография.  
Объем: 3.0 усл.печ.л.; 2.4 уч.изд.л.  
Тираж 60 экз. Заказ № 4

---

Государственное научное учреждение «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б. И.  
СТЕПАНОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

220072, г. Минск, пр. Независимости, 68-2.

Отпечатано на ризографе ИНСТИТУТА ФИЗИКИ НАН Беларуси