

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Савастенко Натальи Александровны** «Плазменные методы синтеза и модификации каталитически активных нано- и микродисперсных материалов», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы.

### **Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которой она представлена к защите**

Содержание диссертации Н.А. Савастенко, посвященной комплексному изучению процессов взаимодействия плазмы электрических разрядов в жидкости, диэлектрического барьерного разряда, высокочастотного разряда и лазерной плазмы с поверхностью каталитически активных материалов, установлению закономерностей и механизмов влияния плазмоиндуцированных процессов на повышение электро- и фотокаталитических свойств синтезированных или модифицированных в плазменных средах наноструктурированных материалов, **соответствует паспорту специальности «01.04.08 – физика плазмы»** (утвержденному приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 18 декабря 2017 г. № 292), поскольку полностью соотносится как с формулой специальности («...исследование физических и физико-химических явлений и процессов в ионизированных средах в естественных, лабораторных и промышленных условиях, разработка ... принципов использования плазмы в технологических целях.»), так и с областью исследований («Процессы взаимодействия плазмы с твердыми телами, жидкостями, газами. Разработка физических основ плазменных технологий (получение новых материалов и покрытий, улучшение их эксплуатационных свойств, переработка и утилизация отходов, плазмоактивированный синтез наноструктур, плазменная металлургия, плазменные био- и медицинские технологии)») указанной специальности.

Выносимые на защиту положения, основные результаты и выводы диссертации, устанавливающие оптимальные параметры плазменных сред для плазмоактивированных синтеза и модификации каталитически активных наноструктурированных материалов, закономерности управления плазмоиндуцированными физико-химическими свойствами синтезированных или модифицированных в плазме материалов, приводящие к повышению их каталитической активности, **соответствуют** отрасли физико-математических наук.

### **Актуальность темы диссертации**

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений в области синтеза и модификации свойств функциональных

наноструктурированных материалов является использование для этих целей низкотемпературной неравновесной плазмы, которая отличается многофакторной физико-химической природой воздействия и, прежде всего, содержанием структурных соединений с высокой реакционной способностью. Однако применение неравновесной плазмы для синтеза каталитически активных нано- и микродисперсных материалов с необходимостью требует проведения систематических исследований по изучению комплексного влияния плазмохимических процессов на поверхностные свойства катализаторов различного целевого назначения. Поэтому диссертационная работа Н.А. Савастенко, направленная на установление ключевых закономерностей и механизмов влияния плазмоиндуцированных процессов, протекающих при взаимодействии неравновесной плазмы в газовых и жидких средах с синтезированными в таких условиях каталитически активными наноструктурированными материалами, на их электро- и фотокаталитические свойства, **несомненно, является актуальной.**

#### **Степень новизны результатов диссертации и научных положений, выносимых на защиту**

Основные результаты диссертационной работы, в том числе составляющие основу защищаемых положений, являются новыми, а их совокупность вносит крупный вклад в концептуальное развитие представлений о влиянии плазмоиндуцированных процессов, возникающих при взаимодействии неравновесной плазмы с поверхностью наноструктурированных материалов, на их физико-химические свойства, характеризующиеся повышенной каталитической активностью модифицированных структур.

Из числа наиболее важных приоритетных научных результатов диссертационной работы можно выделить следующие:

– установление основных закономерностей и механизмов плазмоактивированного синтеза методом погруженных в жидкость импульсных электрических разрядов (дугового или искрового) каталитически активных наноструктурированных материалов, содержащих медь и карбиды вольфрама, разработка способов управления элементным составом и параметрами плазмы таких разрядов, обеспечивающими целенаправленное изменение фазового состава и морфологии синтезируемых наноструктур, включая инкапсулированные наноразмерные частицы, имеющие структуру типа ядро-оболочка, что, в конечном счете, и определяет их повышенные каталитические свойства, например, в электрохимической реакции получения водорода;

– выявление условий и механизмов формирования молекул  $C_2$  и  $C_3$ , являющихся начальной стадией синтеза углеродных наночастиц, в лазерной плазме, создаваемой в различных режимах воздействия сфокусированного

лазерного излучения на графитовую мишень, а также разработку лазерно-плазменного метода синтеза биметаллических (платина-родий) наноструктурированных катализаторов для нейтрализации  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей, основанного на осаждении синтезированных в лазерной плазме PtRh-наночастиц на элементы традиционного Rh/SiO<sub>2</sub> катализатора, что обеспечивает расширение его температурного диапазона активности до 300°C и повышение селективности по отношению к азоту ~ в 2 раза;

– синтез и модификация наноструктурированных бесплатиновых электрокатализаторов на основе Fe-содержащих металлопорфиринов и фталоцианинов для топливных элементов с протонообменной мембраной и жидкими реагентами в плазме высокочастотного или диэлектрического барьерного разрядов в газовых средах, установление условий и параметров воздействия плазмы на такие электрокатализаторы, выявление основных механизмов, обеспечивающих повышение их каталитической активности до ~ 1.4 раз, а также разработку метода увеличения мощности топливного элемента на основе порфирина кобальта на ~ 30%;

– разработка физико-химических принципов 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, выявление основных механизмов и оптимальных параметров воздействия плазмы на такие катализаторы, обеспечивающие повышение их каталитической активности за счет уменьшения числа дефектов на поверхности, дробления агломератов наночастиц Ag и увеличения времени рекомбинации фотоиндуцированных пар «электрон-дырка» (~ до 3 раз).

### **Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Основные выводы, положения и практические рекомендации диссертации сформулированы исходя из современных представлений об основных физико-химических процессах, сопровождающих воздействие неравновесных плазменных и лазерно-плазменных потоков на вещество. Достоверность результатов диссертации и сделанных на их основе выводов и рекомендаций определяется использованием современных физических методов определения параметров и свойств плазмы, структурно-фазового и морфологического состояния поверхности синтезированных и модифицированных наноструктурированных материалов, включая оптико-спектроскопические методы диагностики плазмы, методы оптической и сканирующей микроскопии,

просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, апробированные методы тестирования катализаторов, электрохимические методы определения их каталитической активности, а также тщательностью и логичностью анализа полученных результатов.

### **Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию**

Научная значимость основных результатов и положений диссертации Н.А. Савастенко определяется разработкой на их основе физических принципов плазмоактивированного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов при воздействии на них неравновесной плазмы электрических разрядов и лазерной плазмы, устанавливающих основные закономерности повышения каталитической активности синтезированных и модифицированных наноструктур.

Диссертационная работа имеет высокую практическую и экономическую значимость, в первую очередь для разработки и создания конкурентоспособных каталитически активных материалов различного целевого назначения с существенно улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Следует отметить, что результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, используются при организации научно-исследовательской работы студентов МГЭИ им. А.Д. Сахорова БГУ, что подтверждается Актом внедрения результатов в учебный процесс и подчеркивает социальную значимость диссертации.

### **Опубликованность результатов диссертации в научной печати**

Степень опубликованности результатов диссертационной работы Н.А. Савастенко полностью соответствует требованиям п. 19 "Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий", предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени доктора наук по естественным наукам.

Основные научные результаты, положения и выводы диссертации опубликованы в 90 научных работах, в том числе в одной главе зарубежного книжного издания, в 23 статьях в рецензируемых научных журналах (16 – в зарубежных журналах, в том числе в таких авторитетных как Plasma Processes and Polymers, Applied Surface Science, Energy & Environmental Science, Journal of Power Sources, Surface & Coatings Technology, Journal of Nanoparticle Research, High Temperature Material Processes), в 44 статьях в сборниках научных трудов и материалах международных конференций и в 22 тезисах докладов на международных конференциях, а также отражены в 1 патенте на изобретение.

## **Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК**

Диссертационная работа Н.А. Савастенко написана ясным научным языком и хорошо читается. Автореферат диссертации информативен и в полной мере отражает ее содержание, защищаемые положения и основные результаты. Оформление диссертации и автореферата соответствует «Инструкции о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации» в редакции, утвержденной постановлением ВАК Республики Беларусь №5 от 22 августа 2022 г.

Хотелось бы отметить отсутствие в текстах диссертации и автореферата видимых грамматических ошибок, опечаток и стилистических неточностей, а также погрешностей в оформлении иллюстративного материала.

### **Замечания по диссертации**

Несмотря на высокий научный уровень диссертационной работы Н.А. Савастенко, по ней все же возникают некоторые вопросы и замечания.

1. При чтении главы 1, содержащей анализ современного состояния исследований по теме диссертации (страницы 20–30), создается впечатление, что столь краткий представленный анализ не позволяет сформулировать приведенные в этой же главе цели и задачи диссертационного исследования. Однако в оригинальных главах 3-6 содержатся разделы, адекватно описывающие современное состояние исследований по каждой конкретной задаче, решенной в рассматриваемой диссертации. Чтобы снять указанное противоречие, возникающее при чтении главы 1, можно было бы перед формулировкой целей и задач диссертационного исследования отметить, что детальное обоснование конкретных задач диссертации представлено в соответствующих подразделах последующих глав.

2. В главе 2 приведены полные названия спектрометров, используемых при проведении спектроскопических исследований, а в разделах 3.1.2 и 3.1.3 следующей главы приведены эмиссионные спектры лазерной плазмы, создаваемой при абляции графитовой мишени в газовой атмосфере. Однако в тексте диссертации отсутствует информация о спектральном и временном разрешении использованных спектральных приборов, что затрудняет восприятие проведенного автором анализа и интерпретации полученных результатов спектроскопических исследований.

3. В главе 4 на странице 93 указано, что «в результате спектроскопических измерений была рассчитана электронная температура в дуговом и искровом разрядах...». Далее идет перечень спектральных линий, по которым оценивалась эта температура, и дана ссылка на работу автора [12-А]. Однако в тексте диссертации не указано, каким методом и при каких допущениях производилась

оценка температуры электронов – ссылка на собственную работу, в которой содержится эта информация, не достаточна для диссертационной работы.

4. В главе 5 на странице 171 указано, что «... была измерена зависимость плотности потока энергии плазмы, воздействующей на обрабатываемые материалы, от мощности плазмы (рисунок 5.36 (б)). Для измерения был использован термозонд и методика, описанная в [321, 322]». Никакой другой информации об особенностях указанной методики и допустимости ее использования в условиях проводимых автором диссертации экспериментов в тексте не содержится, что не позволяет адекватно оценить приведенные на рисунке результаты. Такая отсылка на опубликованную работу, тем более других авторов, не характерна для диссертационных работ.

Следует, однако, отметить, что приведенные замечания, не затрагивающие защищаемые положения, основные результаты и выводы диссертационной работы, носят частный характер и не отражаются на общей положительной оценке диссертации.

#### **Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует**

Диссертационная работа Н.А. Савастенко в полной мере соответствует пунктам 20 и 21 "Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий" в части, касающейся квалификационных требований, предъявляемых к докторским диссертациям, и содержит приоритетные научные результаты, совокупность которых является крупным достижением в развитии представлений о физических процессах, сопровождающих воздействие неравновесной плазмы электрических разрядов и лазерной плазмы на наноструктурированные каталитические материалы и обеспечивающих существенное повышение их каталитической активности.

Проведенная оценка степени новизны основных научных результатов диссертационной работы, ее положений, выводов и рекомендаций, а также анализ научной, практической и экономической значимости диссертации позволяют заключить, что научная квалификация Н.А. Савастенко вполне соответствует ученой степени доктора физико-математических наук.

Следует также отметить достаточно высокую степень научного обобщения и осмысления результатов диссертационной работы, в частности, при формулировке защищаемых положений, что является неотъемлемой частью требований, предъявляемых к докторским диссертациям, и свидетельствует о высокой квалификации Н.А. Савастенко как сложившегося ученого.

#### **Заключение**

В целом диссертационная работа Савастенко Натальи Александровны «Плазменные методы синтеза и модификации каталитически активных нано- и

микродисперсных материалов» представляет собой имеющее внутреннее единство завершенное самостоятельное научное исследование, концептуально развивающее актуальную научную проблему использования уникальных свойств низкотемпературной неравновесной плазмы для создания функциональных каталитически активных наноматериалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, которое полностью отвечает требованиям ВАК Беларуси, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Считаю, что Н.А. Савастенко заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности «01.04.08 – физика плазмы» за:

– установление основных закономерностей и механизмов плазмоактивированного синтеза каталитически активных наноструктурированных материалов, содержащих медь и карбиды вольфрама, методом погруженных в жидкость импульсных электрических разрядов (дугового или искрового), разработку способов управления элементным составом и параметрами плазмы таких разрядов, обеспечивающими целенаправленное изменение фазового состава и морфологии синтезируемых наноструктур, включая инкапсулированные наноразмерные частицы, имеющие структуру типа ядро-оболочка, что, в конечном счете, и определяет их повышенные каталитические свойства в электрохимической реакции получения водорода;

– выявление условий и механизмов формирования молекул  $C_2$  и  $C_3$ , являющихся начальной стадией синтеза углеродных наночастиц, в лазерной плазме, создаваемой в различных режимах воздействия сфокусированного лазерного излучения на графитовую мишень, а также разработку лазерно-плазменного метода синтеза биметаллических (платина-родий) наноструктурированных катализаторов для нейтрализации  $NO_x$  и  $CO$  в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей, основанного на осаждении синтезированных в лазерной плазме PtRh-наночастиц на элементы традиционного Rh/SiO<sub>2</sub> катализатора, что обеспечивает расширение его температурного диапазона активности до 300°C и повышение селективности по отношению к азоту ~ в 2 раза;

– разработку эффективных методов синтеза и модификации наноструктурированных бесплатиновых электрокатализаторов на основе Fe-содержащих металлопорфиринов и фталоцианинов для топливных элементов с протонообменной мембраной и жидкими реагентами в плазме высокочастотного или диэлектрического барьерного разрядов в газовых средах, установление условий и параметров воздействия плазмы на такие электрокатализаторы, выявление основных механизмов, обеспечивающих повышение их каталитической активности до ~ 1.4 раз, а также разработку способа увеличения

мощности топливного элемента на основе порфирина кобальта на ~ 30%;

– разработку физико-химических принципов 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, выявление основных механизмов и оптимальных параметров воздействия плазмы на такие катализаторы, обеспечивающие повышение их каталитической активности за счет уменьшения числа дефектов на поверхности, дробления агломератов наночастиц Ag и увеличения времени рекомбинации фотоиндуцированных пар «электрон-дырка» (~ до 3 раз),

что в совокупности является крупным вкладом в разработку эффективных плазменных методов создания наноструктурированных каталитических материалов различного целевого назначения, обеспечивающих существенное повышение их каталитической активности.

Даю согласие на размещение данного отзыва в сети Интернет на официальном сайте Института физики НАН Беларуси.

Официальный оппонент,  
заведующий отделением физики плазмы  
и плазменных технологий  
Института тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
доктор физико-математических наук,  
член-корреспондент НАН Беларуси

В. М. Асташинский

