

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию Савастенко Натальи Александровны
«Плазменные методы синтеза и модификации каталитически активных нано- и
микродисперсных материалов»,
представленную на соискание учёной степени доктора физико-
математических наук
по специальности 01.04.08 – физика плазмы

1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

В диссертационной работе Н.А. Савастенко представлены результаты разработки и развития методов синтеза и модификации наноструктурированных материалов с помощью лазерной плазмы и плазмы электрических разрядов в газах и в жидких средах, а также их применения для повышения активности катализаторов в системах удаления NO_x и CO из выхлопных газов дизельных двигателей, в топливных элементах и в реакциях фоторазложения органических веществ в жидкостях. Предметом исследования диссертации 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. Область, цели и предмет исследований, проведенных в диссертационной работе, соответствуют пункту: 11 «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)» раздела III паспорта специальности 01.04.08 – физика плазмы. Диссертация полностью удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий и соответствует отрасли физико-математических наук.

2. Актуальность темы диссертации

В последние десятилетия отмечается рост исследований в области синтеза наноструктурированных материалов, имеющих прикладное значение, в том числе, каталитически активных. Особые физико-химические свойства наноструктур, обусловленные их промежуточным положением между макроскопической фазой и молекулами (атомами), способствуют высокой функциональности созданных на их основе каталитических систем. Использование плазменных сред для синтеза или модификации наноматериалов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами вследствие уникальных параметров неравновесной плазмы (а именно, наличия высокоэнергетических заряженных частиц, наличия молекул с высокой реакционной способностью, возможности появления химических соединений,

образование которых в равновесных условиях невозможно). К этому направлению относятся и диссертационная работа Савастенко Н.А.

Результаты исследований, которые составили основу диссертационной работы Савастенко Н.А., получены при выполнении заданий Государственных программ и конкурсных проектов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, что свидетельствует об их актуальности. 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».

3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

Новизна результатов диссертации и выносимых на защиту научных положений состоит, прежде всего, в том, что в диссертации решается задача систематического экспериментального исследования взаимодействия плазменных сред с поверхностью нано- и микродисперсных материалов, приводящего к целенаправленному изменению их физико-химических свойств, способствующих повышению каталитической активности синтезируемых или модифицируемых материалов.

Из изложенных в диссертационной работе результатов по степени их научной значимости можно выделить следующие:

Разработан метод синтеза в лазерной плазме наноструктурированных катализаторов для нейтрализации NO_x и CO в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей с расширенным температурным окном активности и повышенной селективностью по отношению к азоту.

Установлены корреляционные зависимости между фазовым составом, морфологией и каталитической активностью наноструктурированных материалов, образующихся в плазме погруженного в жидкость электрического разряда, и параметрами разряда (максимальным током, длительностью разряда, полярностью химически неодинаковых электродов).

Предложен метод увеличения мощности $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -топливного элемента на 30% при использовании бесплатиновых катализаторов, синтезированных плазмохимическим методом и нанесенных на химически модифицированные в плазме поверхности конструкционных составляющих топливных элементов.

Установлены плазмоиндуцированные морфологические изменения самоорганизующихся структур, образованных молекулами порфирина кобальта и железа (CoTMPР и FeTPFPСl), сопровождающие превращения материала прекурсора в активную фазу катализатора и являющиеся одним из факторов, повышающих активность катализаторов.

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 фотодеградациии метилового оранжевого и кофеина и выявлен механизм плазмоактивированного повышения фотокаталитической активности композитных катализаторов на основе ZnO с включенными плазмонными наночастицами серебра.

Разработан комбинированный метод использования плазмы для обработки фотокатализаторов на основе ZnO, включающий их химическую модификацию плазмонными наночастицами серебра и обработку в плазме диэлектрического барьерного разряда в режиме, соответствующем оптимальному значению поглощенной образцом энергии, при котором достигается существенное снижение числа агломератов наночастиц на поверхности катализатора и присутствие на поверхности максимально возможного числа отдельных изолированных наночастиц.

Полученные в диссертации новые научные результаты четко сформулированы в виде положений, выносимых на защиту, и выводов.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Сделанные в работе выводы хорошо аргументированы, подтверждены экспериментальными исследованиями и соответствуют принятыми научными представлениями. Методика измерений и обработки данных описаны подробно. При получении экспериментальных данных использовано современное оборудование, включающее просвечивающие, сканирующие электронные и атомно-силовые микроскопы.

Результаты работы опубликованы в профильных научных рецензируемых журналах, результаты исследования механизмов образования молекул C₂ и C₃ опубликованы в изданной за рубежом книге, предисловие к которой написано лауреатом Нобелевской премии за открытие фуллерена Г. Крото.

Таким образом, научная достоверность результатов диссертации не вызывает сомнения, выводы и научные положения, выносимые на защиту, являются обоснованными.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации

Научная значимость результатов состоит в получении детальной информации о плазмоиндуцированных процессах на поверхности наноструктурированных материалов, приводящих к улучшению их электро- и фотокаталитической активности, а также в установлении оптимальных

параметров плазменных сред для синтеза каталитически активных материалов.

В установлении механизма образования молекул C_2 и C_3 как начальной стадии формирования наночастиц в лазерной плазме, образованной при воздействии на графитовую мишень импульсного лазерного излучения с плотностью мощности порядка 10^8 Вт·см⁻².

В установлении параметров разряда, погруженного в жидкость, определяющих оптимальные для повышения каталитической активности фазовый состав и морфологию синтезируемых в плазме этих разрядов наноструктурированных Cu- и W_xC_y -содержащих материалов.

В определении оптимальных параметров 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 для электрокатализаторов на основе порфиринов.

В обнаружении плазмоиндуцированных морфологических изменений самоорганизующихся структур, образованных молекулами прекурсоров электрокатализаторов на основе порфиринов, сопровождающие превращения материала прекурсора в активную фазу катализатора и являющиеся одним из факторов, повышающих активность катализаторов.

В разработанной концепции использования плазменных сред для обработки фотокатализаторов на основе ZnO, заключающейся в реализации комплексного подхода, сочетающего химическую модификацию плазмонными наночастицами серебра путем импрегнирования с последующей фиксацией путем обработки 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.

Практическая значимость результатов диссертационной работы состоит в разработке методов синтеза наноструктурированных катализаторов для нейтрализации NO_x и CO с расширенным температурным окном активности и повышенной селективностью по отношению к азоту, увеличения мощности H_2/H_2O_2 -топливного элемента путем нанесения бесплатиновых электрокатализаторов на основе порфирина, синтезированных плазмохимическим методом.

Разработанная концепция метода контролируемого повышения каталитической активности композитных фотокатализаторов 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.

В приложении к диссертации имеются акты внедрения в учебный процесс.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Материалы, представленные в диссертации, опубликованы в 1 главе в книге, 23 статьях в научных рецензируемых журналах, 44 материалах конференций и 22 тезисах докладов на международных конференциях. Имеется 1 патент РБ.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертация и автореферат Н.А. Савастенко оформлены в соответствии с требованиями ВАК. 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. Цели и задачи, содержание и выводы между собой согласованы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

8. Замечания по диссертации

- В 3 главе диссертации приводятся исследования механизмов образования молекул C_2 и C_3 в лазерной плазме. В тексте диссертации упоминается обнаружение молекул C_2 в лазерной плазме, создаваемой при абляции как графитовых, так и полиамидных мишеней. Однако в дальнейшем механизмы образования молекул при воздействии на полиамидные мишени не рассматриваются.
- В 5 главе исследовано достаточно большое количество электрокатализаторов на основе металлоорганических соединений. Их тестирование проводилось или в $HCOOH/H_2O_2$, или в H_2/H_2O_2 топливных элементах. Было бы целесообразно с практической точки зрения проводить тестирование синтезированных материалов как в $HCOOH/H_2O_2$, так и в H_2/H_2O_2 топливных элементах.
- В 5 главе приведены исследования электрокатализаторов на основе ацетата железа. Однако данный раздел не содержит каких-либо выводов относительно оптимальных параметров плазменного воздействия, что безусловно важно для приложений.

Следует отметить, что приведенные выше замечания не затрагивают основных положений и выводов, содержащихся в диссертации, не снижают научной и практической значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

9. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Анализ содержания представленной соискателем диссертационной работы и публикаций по теме диссертации, характеризующихся систематическим подходом к поставленным задачам, апробация работ на многочисленных международных конференциях позволяет заключить, что научная квалификация Савастенко Н.А. соответствует искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы.

10. Выводы

Диссертационная работа Н.А.Савастенко «Плазменные методы синтеза и модификации каталитически активных нано- и микродисперсных материалов», является завершенной квалификационной работой, соответствующей требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным главой 3 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий».

Автор диссертационной работы Савастенко Наталья Александровна, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы за новые научно обоснованные результаты, совокупность которых вносит значимый вклад в развитие направления исследований, связанных с разработкой физических основ плазмоактивированного синтеза каталитически активных наноструктурированных материалов. Эти результаты включают:

- разработку метода плазмоактивированного синтеза катализаторов на основе биметаллических наночастиц, обладающих широким температурным диапазоном активности для удаления оксидов азота и монооксида углерода из выхлопных газов дизельных двигателей;
- экспериментальное выявление морфологии и фазового состава наноструктурированных материалов, синтезированных в плазме погруженного в жидкость электрического разряда, приводящих к повышению каталитической активности материалов и определяемых режимом разряда;
- установление существенных плазмоиндуцированных комплексных изменений в морфологии наноструктурированной активной фазы и химическом составе поверхности бесплатиновых катализаторов, приводящих к повышению их активности в электрохимических реакциях;
- экспериментальное выявление оптимальных условий для плазмоиндуцированной модификации фотокатализаторов на основе ZnO, способствующей повышению их активности в реакциях фотодегградации органических примесей в водных средах;
- разработанный комбинированный метод использования плазменных сред для обработки фотокатализаторов на основе ZnO, включающий их химическую модификацию плазмонными наночастицами серебра и обработку в

плазме диэлектрического барьерного разряда в режиме, соответствующем оптимальному значению поглощенной образцом энергии, при котором достигается существенное снижение числа агломератов наночастиц на поверхности катализатора и присутствие на поверхности максимально возможного числа отдельных изолированных наночастиц.

Доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой теоретической физики и теплотехники
Гродненского государственного
университета имени Янки Купалы



А.Ю.Иванов

Я, Иванов Алексей Юрьевич, даю согласие на публикацию данного отзыва в открытом доступе на официальном сайте Института физики НАН Беларуси в сети Интернет.



А.Ю.Иванов

2024

