

## **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**

Диссертационная работа Н.А. Савастенко посвящена исследованию 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.

Положения и выводы представленной диссертации полностью 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 связи с активным развитием нанотехнологий актуальным является поиск новых методов получения технологически значимых функциональных материалов. Одной из самых перспективных концепций получения новых функциональных материалов с заданными физико-химическими свойствами является использование плазмоактивированного синтеза или плазменной модификации наноструктурированных материалов.

Именно в этом актуальном направлении выполнена диссертационная работа Савастенко Н.А., посвященная исследованию процессов взаимодействия плазмы диэлектрического барьерного разряда, высокочастотного разряда, а также лазерной плазмы с поверхностью наноструктурированных материалов, приводящих к модификации их структуры, формированию каталитически активных центров и как результат, повышению их электро- и фотокаталитической активности.

Диссертационная работа выполнялась в рамках Государственных программ и конкурсных проектов Белорусского республиканского фонда

фундаментальных исследований, что дополнительно подтверждает актуальность проведенных исследований. 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**

Основные положения, выносимые на защиту, содержат новые обоснованные результаты, среди которых можно выделить следующие.

- Предложен новый метод плазмоактивированного синтеза наноструктурированных катализаторов с расширенным температурным окном активности и повышенной селективностью по отношению к  $N_2$  для нейтрализации  $NO_x$  и  $CO$  в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей.
- Установлено, что инкапсулированные наноразмерные WC- и Si-содержащие частицы, синтезированные в плазме погруженного в жидкость электрического разряда, имеющие структуру типа ядро-оболочка, обладают повышенной каталитической активностью в реакциях синтеза водорода и окисления монооксида углерода, по сравнению с частицами другой морфологии, при этом синтез наноструктурированного материала заданной морфологии и химического состава достигается путем изменения параметров разряда: максимального значения тока и длительности импульса разряда, а также, в случае генерации разрядов постоянного тока, путем вариации полярности электродов.
- Впервые на основе плазмоактивированной модификации наноструктур порфиринов достигнуто увеличение 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 индуцированные воздействием плазмы диэлектрического барьерного и высокочастотного разрядов морфологические изменения самоорганизующихся структур Co- и Fe-содержащих порфиринов,

сопровождаются превращением материала прекурсора в активную фазу катализатора.

- Впервые продемонстрирована эффективность допирования фотокатализаторов на основе ZnO наночастицами Ag с последующей плазменной обработкой, способствующей повышению 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.
- 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.

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

Достоверность и обоснованность методов синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками, а также всей совокупности экспериментальных данных, полученных с использованием разнообразных современных методов, включая эмиссионную, ИК- и времяразрешенную флуоресцентную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, энергодисперсионную спектроскопию, сканирующую и просвечивающую электронную, атомно-силовую микроскопию, а также разнообразные электрохимические методы исследования, не вызывает сомнения.

Результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах (23 статьи), в главе изданной за рубежом книге и апробированы на более чем 30 международных конференциях. Представленные результаты достаточно полно обсуждены и аргументированы.

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

Научная значимость результатов состоит в доказательстве перспективности эффективного использования большого разнообразия плазменных сред, включающих лазерную плазму, плазму разрядов в газах пониженного и атмосферного давления, плазму, создаваемую между погруженными в жидкость электродами, для синтеза наноструктурированных материалов с повышенной каталитической активностью, в ряде случаев, с повышенной селективностью, и установлению ранее неизвестных закономерностей проявления плазмоиндуцированных изменений свойств материалов, способствующих улучшению их эксплуатационных характеристик как катализаторов.

Практическая значимость работы заключается в применимости результатов исследования для разработки методов плазмоактивированного синтеза не только катализаторов, но и иных функциональных материалов с заданными свойствами.

Социальная значимость диссертации состоит в возможности использования ее результатов в образовательном процессе на физических и инженерных факультетах. 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 РФ.

## **7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК**

Диссертация Савастенко Н.А. состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников, приложения. В общей характеристике работы представлены формулировки цели и задач исследования, защищаемых положений, содержатся описание научной новизны полученных результатов и связи исследований с крупными научными программами, приводится информация об апробации диссертации и использовании результатов. Диссертация 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 автора, состоящий из 91 работы на 14 страницах. Диссертация и автореферат Н.А. Савастенко оформлены в соответствии с требованиями ВАК. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

## **8. Замечания по диссертации**

- В 3-6 главах диссертации приведены результаты повышения активности катализаторов, однако вопросы стабильности катализаторов освещены не для всех материалов.
- Было бы интересно привести более подробное обсуждение причин повышения активности катализаторов на основе  $TiO_2$  после нанесения полиаллиловых нанопленок и отсутствия корреляции повышения активности и времени рекомбинации фотоиндуцированных пар электрон-дырка.
- Недостаточно полно обсуждается природа и концентрационные диапазоны (гомогенность) углерода в кубической фазе карбида вольфрама  $WC_{1-x}$ , являющейся «более активным катализатором, чем доминирующая гексагональная фаза  $W_2C$ ». Согласно диаграмме состояния гексагональной

фазе  $\beta$ - $W_2C$  присущ полиморфный переход  $\beta$ - $W_2C$  переходит в  $\beta'$ - $W_2C$ . К тому соединению  $\beta$ - $W_2C$  может распадаться по эвтектоидной реакции  $\beta$ - $W_2C \rightarrow \beta'$ - $W_2C + \delta$ - $WC$ , также существует превращение  $\beta'$ - $W_2C \rightarrow \beta''$ - $W_2C$ . На все эти приращения сильное влияние оказывает температура. Хотелось бы уточнить какая из перечисленных фаз является ( $\beta$ - $W_2C$ ,  $\beta'$ - $W_2C$ ,  $\beta''$ - $W_2C$ ) активным катализатором.

- Следовало бы привести исходные данные по рентгеноструктурному анализу для всех синтезированных наноструктур. Автор приводит рентгенограммы (Рис. 4.4, стр. 96) только для  $W-C$ . Автор ограничился только сводной таблицей по фазовому составу (таблица 4.2, стр. 90), но в тексте обсуждает сами рентгенограммы («...наличие четких пиков», «... появление широких пиков», «... ярко выраженные пики», стр. 89; «Дифракционные пики, соответствующие значению  $2\theta$  равному  $43,2^\circ$ ,  $50,3^\circ$ , ... составляет ...», стр. 90; «Три дифракционных пика с величиной  $2\theta$  равной  $36,5^\circ$ ,  $42,3^\circ$  и  $61,4^\circ$  может быть приписаны к оксиду  $Cu_2O$ », стр.90) не приводя их.
- В главе 2. Методы и оборудование не приведено описание методики количественного анализа рентгенограмм.
- В тексте встречается англоязычный термин «импрегнирование», хотя для него существует русскоязычный вариант «пропитка».
- В тексте диссертации встречаются некоторые грамматические неточности.

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 диссертации и полученных результатов в актуальном научном направлении, апробация результатов на международных конференциях, публикации в рецензируемых научных журналах указывают на то, что научная квалификация Савастенко Н.А. соответствует искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы.

## **10. Выводы**

Диссертация Н.А. Савастенко «Плазменные методы синтеза и модификации каталитически активных нано- и микродисперсных материалов», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является завершённой 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 ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы за новые научно обоснованные результаты, совокупность которых является значимым достижением в разработке физических основ плазмоактивированного синтеза каталитически активных наноструктурированных материалов.

Савастенко Наталье Александровне может быть присуждена ученая степень доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы за:

- выявление основных закономерностей плазмоиндуцированных изменений в морфологии наноструктурированной активной фазы и химическом составе поверхности электрокатализаторов на основе металлопорфиринов и металлофталоцианинов, определяющих повышение их активности в реакциях восстановления кислорода и перекиси водорода;
- разработку метода синтеза нанокатализаторов в лазерной плазме, обеспечивающем расширение температурного диапазона его активности и повышение селективности к  $N_2$  при нейтрализации  $NO_x$  и  $CO$  в выхлопных газах дизельных автомобильных двигателей;
- установление зависимости определяющих каталитическую активность морфологии и фазового состава наночастиц, формирующихся в плазме погруженного в жидкость разряда, от параметров разряда: максимального значения тока и длительности импульса разряда, а в случае генерации разрядов постоянного тока, полярности электродов;
- разработанный метод использования плазменных сред для синтеза 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,  
заведующий кафедрой физики твердого  
тела и нанотехнологий Белорусского  
государственного университета



В.В.Углов

Я, Углов Владимир Васильевич, даю согласие на публикацию данного отзыва в открытом доступе на официальном сайте Института физики НАН Беларуси в сети Интернет.

ПОДПИСЬ  УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник управления  
организационной работы и  
документационного обеспечения  
Н.Б. Черкасская

«10» 05 20 24

В.В.Углов

10

05

2024