

**ВІДГУК**  
**ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА НА ДИСЕРТАЦІЮ**  
**Коваленко Ольги Анатоліївни**

**«ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ІЗО- ТА АНІЗОТРОПНИХ**  
**НАНОСТРУКТУР ТИТАНАТУ БАРІЮ»**  
(Київ, 2024, 161 с.)

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Проблематика наноматеріалів із заданими морфологічними характеристиками набуває все більшого значення у зв'язку з розвитком нанотехнологій. Відтворення зазначених параметрів з все більшою точністю за все менших розмірів частинок є вимогою сьогодення щодо мініатюризації та підвищення продуктивності обладнання для покращення можливостей сучасних технологій, врешті решт для реалізації кінцевої мети підвищення стандартів та якості життя людини.

Вирішення проблеми взаємозв'язку між функціональними властивостями наноматеріалів та їх фізико-хімічними властивостями, структурою, хімічним складом, морфологією є одним із завдань фізичної хімії як науки. Дуже важливим об'єктом для встановлення такого взаємозв'язку є  $\text{BaTiO}_3$  завдяки своїм унікальним діелектричним, фероелектричним та сегнетоелектричним властивостям, а також з причини його інтенсивного залучення до сучасних нанотехнологій в різноманітних галузях виробництва (виготовлення багатошарових плівкових конденсаторів, енергонезалежних елементів цифрової пам'яті, а також піроелектричних датчиків, електрооптичних модуляторів, нелінійної оптики тощо).

Останнім часом новими прикладними аспектами фізико-хімії титанату барію стають одновимірні сегнетоелектричні наноструктури у новітніх наносенсорах, каталізаторах, інтегрованих у електронних пристроях, фотодетекторах, сонячних батареях.

Очевидними в зазначених випадках є жорсткі вимоги до контролю стехіометрії, розміру та структури наночастинок титанату барію. Не менш чутливим параметром впливу уявляється анізотропія, здатність залежно від потреб функціональності здійснювати вибір між полі- та монокристалічними матеріалами як інструментом більшого тонкого контролю дефектності та стабільності.

Отже, **актуальність роботи** Коваленко Ольги Анатоліївни зумовлена наступними положеннями:

1. Широкими та важливими сферами впливу титанату барію у сучасних нанотехнологіях в поєднанні з необхідністю забезпечувати постійний попит на мініатюризацію обладнання в електроніці.
2. Прогрес знань з даного напрямку призводить до залучення нових прикладних аспектів використання матеріалу титанату барію та каталізує інтерес до нових розробок



3. Швидке оновлення знань в даному напрямку вимагає конкурентних рішень та підтримки темпу розвитку розуміння взаємозв'язків між функціональністю та фізико-хімічними властивостями матеріалу.

Дисертаційна робота виконана в рамках тем наукових досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, а саме держбюджетної НДР 0115U002109. Деякі експериментальні дослідження виконані під час закордонних стажувань в рамках проектів програми Горизонт в Інституті Йозефа Стефана (Любляна, Словенія), університету Гронінгена (Гронінген, Нідерланди), що є додатковими свідченнями актуальності виконаної дисертаційної роботи.

Більшість завдань, що стоять перед сучасною наукою, мають міждисциплінарний характер та виходять за рамки класичних підходів. Представлена до захисту робота Коваленко Ольги Анатоліївни гармонічно поєднує проблематику фізичної хімії, матеріалознавства, нанотехнологій.

**Наукова новизна** дисертації полягає у тому, що вперше встановлено взаємозв'язок між технологічними параметрами синтезу та структурними, морфологічними особливостями, функціональністю титанату барію, синтезованого методом Пекіні та гідротермальним методом, що дозволило контролювати форму та анізотропію наночастинок у вузькому діапазоні розподілу частинок за розміром шляхом введення ПАР, зміни концентрації реагентів та кислотності середовища для формування оксалатного прекурсорю, регулюванням співвідношення Ва/Ті за температури розкладу прекурсорю 720 °С тощо. Вперше показано синергізм від'ємності заряду на поверхні частинки за низького рН середовища (1) та підвищеної кількості оксалатних лігандів в структурі комплексу за умов високої концентрації реагентів (1.5 М) у формуванні гексагональних двовимірних структур ВаТіО<sub>3</sub>. Встановлено вплив параметрів гідротермального синтезу (природа та концентрація вихідного реагенту та розчинника, співвідношення Na/Va, тривалість процесу, перемішування) на анізотропію структури кристалів ВаТіО<sub>3</sub>. Показано, що отримання однофазних наностержнів титанату барію з вищими значеннями тетрагональності ( $c/a = 1.013$ ) та співвідношенням сторін (AR) 6 – 9 відбувається у вузькому діапазоні перенасичення SR=19 – 29.

Вперше виявлено, що слабополярні молекули етиленгліколю адсорбуються на всіх гранях кристалу з інгібуванням росту кристалу та зменшенням розмірів частинок втричі, ніж у відсутності даного ПАР; при підвищенні концентрації ПАР вище 10%, відбувається утворення полярних ( $c/a = 1.013$ ) стрижнеподібних частинок з шириною 90 нм та довжиною понад 800 нм. Вперше встановлено, що формування одновимірних монокристалів ВаТіО<sub>3</sub> відбувається за умови використання анізотропного прекурсорю гліколяту барію як шаблону для топохімічної реакції замість традиційного титанату Na або K. Вперше показано можливість отримання полікристалічних двовимірних наноструктур ВаТіО<sub>3</sub> з високою орієнтацією кристалів (дезорієнтація не більше 2 град) з розмірами зерен 22 нм, за рахунок комбінування гідротермального синтезу пластинчастого шаблону на основі гліколяту металів та подальшої термічної обробки за звичайного тиску та температури 730 °С до повного перетворення проміжної сполуки в ВаТіО<sub>3</sub>. Вперше виміряно електричні властивості окремих нанорозмірних пластин на



основі  $\text{BaTiO}_3$  та його проміжних сполук, що свідчить про потенціальну можливість отримання нанорозмірних мемристорів.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків дисертації, їх достовірність** визначається комплексом проведених досліджень, де кожен з використаних підходів взаємодоповнюється іншими та виключає ймовірність помилки в інтерпретації даних експериментальних досліджень, проведених з використанням наукового обладнання останнього покоління. Дуже великий обсяг виконаних досліджень з рентгенівської порошкової дифракції (РФА), СЕМ, ТЕМ, ПСМ, ІЧС, ТГА, ЕДС тощо дуже часто не тільки взаємодоповнює, а й дублює результати інших методів. Слід відмітити широке залучення міжнародної кооперації у виконання дисертаційного дослідження. Все це разом дозволяє досягти дуже високого ступеня деталізації розглянутих взаємозв'язків тріади склад—структура—властивість для об'єкта дослідження титанату барію та достовірності отриманих висновків.

**Практичне значення роботи.** Роботу характеризує значний доробок у галузі контролю морфології (форми, розміру, анізотропності тощо) частинок титанату барію із залученням гідротермального методу синтезу та методу Пекіні. Цей доробок є практично важливим до використання у компонентах пасивної електроніки, зокрема у багатошарових керамічних конденсаторах. Особливо, при використанні нанорозмірних ефектів у зазначених приладах. Суттєво розширені знання щодо умов формування наночастинок титанату барію різної морфології є суттєвими для подальшого вдосконалення методик синтезу наноматеріалів з вузьким розподілом за розмірами та контрольованими структурними та функціональними властивостями. Дуже доречним є використання матеріалів окремих розділів у навчальному процесі хіміко-технологічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Головні результати дисертації **повною мірою висвітлено у публікаціях**. Практична значимість та наукова новизна підтверджена 16 науковими публікаціями, в тому числі одна стаття у реферованому у наукометричній базі Scopus виданні (Q1), одна стаття в періодичному виданні країни ЄС (Франція), та 2 статті у фахових журналах категорії Б, чотири статті, де додатково висвітлюються положення дисертації, 8 тез конференцій.

Дисертація Коваленко О.А. містить вступ, 5 розділів, викладена на 162 сторінках друкарського тексту та містить 73 рисунків та 11 таблиць, включає 142 першоджерел у відповідному переліку. Зазначимо, що розділи експериментальної частини присвячені специфічним питанням синтезу частинок титанату барію заданої морфології методами Пекіні (оксалатний метод співосадження прекурсору титанілоксалату барію), гідротермальним з наголосом на анізотропію та особливостям формування мезокристалічних пластинчатих наночастинок продукту.

У **вступі** наведено актуальність роботи, сформульовано її мету та основні завдання дослідження, визначено наукове та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведений аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. Розглянуто особливості формування наноструктур на основі титанату барію методом Пекіні та гідротермальним методом.



Розглянуто основні механізми кристалізації анізотропних наночастинок в гідротермальних умовах, структурні та морфологічні властивості даних структур, а також переваги та недоліки сучасних принципів їх отримання.

Показано, що найбільш перспективним методом з точки зору отримання однорідного нанопорошку стехіометричного складу та можливістю тонкого контролю розмірів наночастинок у промислових масштабах є метод Пекіні. Найбільш ефективний для отримання складних метастабільних монокристалічних структур різної морфології (сфери, стержні, пластини) в один крок за низьких температур є гідро- та сольвотермальний методи.

На основі проведеного аналізу літературних даних сформульовані основні задачі дисертаційної роботи, які сфокусовані на встановленні закономірностей розвитку структури та морфології нанопорошку, термодинамічні та кінетичні умови формування анізотропних структур, встановлення впливу умов синтезу на фізико-хімічні властивості матеріалу.

У другому розділі наведено перелік вихідних реагентів для синтезу титанату барію. Описано способи отримання наночастинок різної морфології методами Пекіні та гідротермальним методом, а також методи їх фізико-хімічних досліджень.

Третій розділ присвячено отриманню стехіометричного титанату барію методом Пекіні, дослідженню особливостей формування структури в різних умовах осадження прекурсорів, а також дослідженню їх фізико-хімічних властивостей.

Показано, що за високої концентрації реагентів (1 – 1.5 М) титаніл оксалату барію розкладається переважно через утворення проміжних оксикарбонатів, а не карбонату барію та діоксиду титану. Показано, що оксалатні комплекси розкладаються за типовим чотириступінчастим механізмом з формуванням монофазної системи на основі  $\text{BaTiO}_3$  при 720 °С.

Встановлено синергізм низького рН середовища та високої концентрації реагентів у формуванні гексагональних двовимірних структур  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами зерен 45 нм. Експериментально підтверджено гіпотезу щодо наслідування формою агрегатів кристалічної структури осадженої двовимірної гексагональної оксалато-зв'язаної біметалічної матриці з бідентантним характером зв'язку оксалатного ліганду та йонів металу, за умов суттєвого перенасичення розчину йонами оксалату та збільшення кількості оксалатних лігандів в структурі комплексу.

В четвертому розділі встановлено механізм та основні риси формування одновимірних полярних монокристалів на основі  $\text{BaTiO}_3$ . Показано залежність структурно-морфологічних характеристик кінцевого продукту від параметрів синтезу (тривалості синтезу, природи та концентрації реагентів та ПАР тощо).

Досліджено вплив природи та концентрації ПАР на морфологію та структуру отриманого  $\text{BaTiO}_3$ . Показано, що відбувається пасивація росту всіх граней кристалу, що реалізується за рахунок введення молекул ПАР в структуру титанату барію. Додавання ПАР етиленгліколю призводить до деформації структури титанату та ініціювання анізотропного росту кристалу вздовж вісі [001], та за високих концентрацій (вище 10%) призводить до



формування полярних стрижнеподібних наночастинок зі структурою типу перовскіту.

Показано, що перетворення пластинчастої проміжної фази в наностержні  $\text{BaTiO}_3$  реалізується переважно за механізмом топотактичного перетворення або гетероепітаксialного росту. Проілюстровано можливий механізм кристалізації стрижнеподібних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  в гідротермальних умовах.

Показано, що отримання одновимірних монокристалів  $\text{BaTiO}_3$  можливе, коли анізотропним шаблоном для топохімічної реакції виступає гліколят барію замість типового шаруватого титанату  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ , що формується, паралельно з формуванням  $\text{BaTiO}_3$ , в умовах достатнього перенасичення йонами  $\text{Ba}^{2+}$ .

В п'ятому розділі розглянуто механізм та особливості формування двовимірних мезокристалів на основі  $\text{BaTiO}_3$ , а також досліджено їх фізико-хімічні та електричні властивості. Комбінування гідротермального синтезу проміжної пластинчастої сполуки і її термічного розкладу дозволяє отримати двовимірні мезокристали на основі кристалографічно впорядкованих нанокристалів з контрольованим розміром зерен. Для визначення механізму структуроутворення наночастинок були проведені фізико-хімічні аналізи.

Відомості про особистий внесок дисертанта повною мірою наведені в дисертацій та авторефераті. Використання ідей та результатів інших авторів мають посилання на першоджерело. Дисертація написана сучасною українською мовою, оформлення відповідає чинним вимогам до оформлення кандидатських дисертацій. Автореферат дисертації повністю відповідає змісту й структурі дисертації Коваленко Ольги Анатоліївни.

Відповідність представленої дисертації паспорту спеціальності 02.00.04 — фізична хімія спостерігається за основними напрямками: -Теорія хімічної будови. Вивчення будови хімічних речовин і проміжних частинок у хімічних процесах із використанням фізико-хімічних методів. -Взаємозв'язок хімічної будови речовин з їх реакційною здатністю.

Відзначаючи беззаперечні новизну та наукову значущість дисертації, тим не менш по роботі слід висловити ряд зауважень, що не впливають на загальне позитивне враження від роботи:

1. Відсутня нумерація рівнянь в тексті, в тому числі термодинамічних щодо опису зародкоутворення (Перше рівняння першого розділу {1.1}, С. 32). Розмірності ентропії та інших доданків цього рівняння для енергії Гіббса мають виражатися у кДж/моль. Рівняння 1.6, С. 33 не містить підпису із тлумаченням його параметрів.
2. Важко погодитися з думкою автора (С. 25) щодо віднесення твердофазного синтезу титанату барію до групи фізичних методів синтезу, на відміну від хімічних (золь-гель, гідротермальний тощо). В основі всіх зазначених методів є хімічний процес.
3. Твердження про те, що після зародкоутворення подальше зростання кристалів титанату барію відбувається в термодинамічно або кінетично контрольованих зонах росту є не зовсім усталеною.
4. Наведена на С.57 методика методу Пекіні має на меті отримання неагломерованого нанопорошку прекурсором  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



Однак в описі методики наявні взаємовиключні моменти. Наприкінці отриману суспензію перемішують та витримують 20 хв. для пептизації, тобто утворення колоїдної системи. А потім виконують декантації на лійці Бюхнера... Отже, справжню колоїдну систему не можна поміщати у лійку Бюхнера із звичайним фільтром через втрати матеріалу. Або це не є колоїдна система, або для виділення дисперсної фази та уникнення втрат варто використати, наприклад, центрифугу.

5. Варто уточнити назву стадії утворення прекурсорів (С.57), виходячи з одночасного осадження двох катіонів різних сполук в одну. Такий процес більше відповідає назві «співосадження».
6. На С.62 стверджується, що Фур'є спектри реєструвалися для вивчення структури зразків. Тим не менш, хоча метод FTIR має багато інших корисних застосувань, вивчення структури можливо лише опосередковано за коливанням в області до  $1000\text{ см}^{-1}$ .
7. Наведені на С.88 термодинамічні параметри реакції утворення титанату барію у Табл. 4.1 не містять одиниць вимірювання, позначок стандартного стану для стандартного тиску (або 1Бар або  $101325\text{ Па}$  — плімсьоль або «°»). Важко оцінювати термодинамічну самочинність їх перебігу.
8. Рис. 4.3 (С.94), Рис. 4.6 (С.98) мають від'ємну концентрацію ПАР по вісі абсис та розмір частинок по вісі ординат.
9. В підрозділі 4.2 вказується на роль ПАР при синтезі гідротермальним методом. Досягнута анізотропія наночастинок є результатом як інгібування росту окремих граней, так і включення молекул ПАР (етиленгліколю, пентаеритриту) у кристалічну ґратку. Як введення ПАР впливає на функціональність титанату барію? Чи не будуть ПАР істотно впливати на функціональність? За даними ІЧС (Рис. 4.10), коливання груп С-Н присутні у продукті – титанаті барію.
10. На С.119 вказано таке пояснення щодо впливу етиленгліколю на формування анізотропних наночастинок титанату барію: Взаємодіє з ЕГ хімічно, утворюючи продукт у вигляді анізотропних пластин. Чи розглядала авторка з цієї точки зору кристалохімічну структуру титанату барію на предмет наявних кристалографічних площин з присутніми іонами барію, що будуть зумовлювати анізотропне зростання. Тоді виявляється перспективним підбирати склад ПАР таким чином, щоб гальмувати зростання окремих граней частинки.
11. Дуже типовими для тексту дисертації є одруківки, однак вони не впливають на загально високий рівень дослідження в цілому.

### **Загальний висновок:**

Подана до захисту робота є завершеним науковим дослідженням. За обсягом отриманих результатів та глибиною зроблених висновків вона повністю відповідає всім вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій. Дисертація містить чітко сформульовані наукову новизну, має практичну цінність і теоретичне значення. Вважаю, що дисертаційна робота Коваленко Ольги Анатоліївни відповідає вимогам пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМ №567 від

24.07.2013 р., № 567, із змінами, внесеними згідно з постановами КМ України № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020 до дисертацій, що висуваються на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, а її авторка, Коваленко Ольга Анатоліївна, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія.

Офіційний опонент

Професор кафедри фізичної хімії  
Національного технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,  
доктор хімічних наук

Георгій Володимирович СОКОЛЬСЬКИЙ

Підпис Георгія СОКОЛЬСЬКОГО засвідчую

Вчений секретар  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
Валерія ХОЛЯВКО

