

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Коваленко Ольги Анатоліївни "Особливості формування ізо-та анізотропних наноструктур титанату барію", подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, спеціальності 102-Хімія

Важливість і актуальність дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Коваленко О. А. присвячена одній із важливих наукових задач на сьогоднішній день, а саме вдосконалення існуючих технологій отримання функціональних матеріалів з заданими структурно-морфологічними характеристиками та покращеними фізико-хімічними властивостями. На сьогоднішній день серед розмаїття матеріалів, особливе місце займають керамічні наноструктурні матеріали на основі титанатів барію зі структурою типу перовськіту, які, крім традиційних застосувань в елементах пасивної електроніки (таких як багат шарові конденсатори), протягом останнього десятиліття отримали нові призначення в сучасній фотовольтаїці, фотокаталізі, сенсорах, електрохімічних джерелах струму, нелінійній оптиці та ін. Для кожного з нових застосувань функціональних матеріалів потрібно розробляти наночастинки певної форми і розмірів, які в свою чергу, залежать від методу та параметрів синтезу. Практичне використання наноматеріалів неможливе без встановлення закономірностей між особливостями синтезу, розуміння взаємозв'язків між структурою, морфологією та властивостями цих матеріалів.

Тому актуальність дисертаційної роботи Коваленко О. А., в якій розглянуто особливості формування ізо-та анізотропних наноструктур на основі титанату барію, вивчення фізико-хімічних явищ, механізмів переносу та процесів, які відбуваються при їх синтезі не викликає сумніву.

Зв'язок дисертаційної теми з державними чи галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується тим, що дослідження проводилися в рамках наукової держбюджетної теми Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України в межах «Кінетичні закономірності ущільнення і структуроутворення ансамблів наночастинок у

процесах колоїдного формування під впливом зовнішніх полів», (2015-2018), державний реєстраційний номер: 0115U002109.

Крім цього, частина експериментальних результатів досліджень за тематикою дисертаційної роботи Коваленко О. А., була отримана під час закордонних стажувань при виконанні ряду міжнародних проєктів:

Проект Програми Горизонт 2020 № 778072–ENGIMA–H2020–MSCA–RISE–2017, стажування у Інституті Йозефа Стефана (Любляна, Словенія);

Проект Програми Горизонт 2020 № 872631–MELON–H2020–MSCA–RISE–2019, стажування в університеті Гронінгена (Гронінген, Нідерланди).

Головна мета дисертаційної роботи Коваленко О. А. – встановлення закономірностей структуроутворення нанодисперсних порошків на основі титанату барію в гідротермальних умовах, а також в умовах термічного розкладу органічного комплексу на основі йонів металів. Для досягнення поставленої мети автору потрібно було розв’язати ряд завдань, пов’язаних із одержанням та характеристикацією ізо-та анізотропних наноструктур на основі титанату барію, а саме: визначити фізико-хімічні закономірності формування наночастинок BaTiO_3 різної морфології при їх синтезі методом Печіні та гідротермальним методом; встановити вплив рН середовища та концентрації реагентів при синтезі на характеристики кінцевого продукту; дослідити вплив умов гідротермального синтезу на структурні особливості та морфологію наночастинок на основі BaTiO_3 ; дослідити механізм утворення анізотропних структур BaTiO_3 ; дослідити електричні властивості отриманих наночастинок на основі BaTiO_3

Обґрунтованість та достовірність наукових положень та результатів.

Дисертаційна робота Коваленко О. А. є оригінальною науковою працею яка містить науково обґрунтовані результати, що підтверджені достатньою кількістю якісно проведених досліджень виконаних на належному експериментальному та теоретичному рівнях. Результати досліджень отримані автором особисто. Всі отримані автором результати є новими, достовірними та належно обґрунтованими. Зміст роботи та різносторонність висвітлених проблем свідчать про високий рівень наукової компетентності автора та обґрунтованість

наукових положень, висновків і рекомендацій, що викладені у дисертаційній роботі Коваленко О. А..

Роботу Коваленко О. А. виконано на сучасному науковому рівні із залученням різноманітних хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів аналізу, а саме, ІЧ спектроскопії, рентгенівського флуоресцентного аналізу, диференціального термічного аналізу, мас-спектрометричних методів, рентгенофазового аналізу, динамічного розсіювання світла (DLS та досліджень ζ -потенціалу розчинів), електронної (SEM, TEM) та п'єзосилової мікроскопії (ПСМ), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС).

Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності в представленому тексті дисертації і наукових публікаціях, які висвітлюють основні результати дослідження, не виявлено.

Оцінка структури та змісту дисертації.

Представлена робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків та переліку використаних джерел який складає 142 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 162 сторінки друкованого тексту, що містять 11 таблиць та 73 рисунки.

Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації, завершеності дисертації вцілому.

Текст дисертаційної роботи Коваленко О. А. викладений і оформлений у відповідності до вимог Наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (зі змінами від 31.05.2019 р. № 759) та за змістом відповідає п.6 «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 р. № 44.

Анотація відображає основні положення дисертації, містить стислий опис дисертаційної роботи та не містить інформації, яка була б відсутня у дисертаційній роботі.

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність обраної теми, визначені мета та завдання дослідження, представлені наукова новизна та практична значимість отриманих результатів, відомості про особистий внесок здобувача і апробацію роботи.

Перший розділ (огляд літератури) містить критичний аналіз наявної літератури, що стосується теми дисертації, а саме сучасного стану досліджень структури та властивостей ізо- та анізотропних наноструктур типу перовськіту. Структурно-морфологічних особливостей, перспективи їх застосування та вимоги до них. Даний аналіз визначає актуальність дослідження і можливі шляхи вирішення поставлених проблем та задач в дисертації.

У другому розділі описуються експериментальні методики синтезу матеріалів зі структурою перовськіту на основі BaTiO_3 , описані методики дослідження фізико-хімічних властивостей розроблених матеріалів.

У Третньому розділі висвітлені результати дослідження синтезу, сферичних наночастинок титанату барію методом Печіні. Зокрема, досліджено вплив умов осадження (концентрація реагентів та рН середовища) прекурсор титаніл оксалату барію на фізико-хімічні властивості продуктів його термічного розкладу.

Четвертий розділ присвячений дослідженню особливостей синтезу анізотропних структур BaTiO_3 гідротермальним методом. Зокрема, досліджена термодинаміка та кінетика процесу утворення BaTiO_3 , показано вплив природи та концентрації поверхнево-активних речовин на формування структури BaTiO_3 .

В п'ятому розділі дисертантка описує результати досліджень формування двовимірних мезокристалів на основі BaTiO_3 , а також дослідження їх фізико-хімічні та електричних властивостей. Було показано, що комбінування гідротермального синтезу проміжної пластинчастої сполуки і її термічного розкладу, дозволяє отримати двовимірні мезокристали на основі кристалографічно впорядкованих нанокристалів з контрольованим розміром зерен. Отримані нанорозмірні пластини на основі BaTiO_3 та його проміжні сполуки показали гістерезис електричного струму, що свідчить про потенційну можливість формування нанорозмірних мемристорів.

Висновки по результатах дисертаційної роботи викладені у дев'яти пунктах та повністю відображають основні результати роботи. Слід відзначити високий рівень та якість інтерпретації отриманих результатів. Широке застосування сучасних взаємодоповнюючих фізичних методів досліджень дозволяє стверджувати, що основні наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані у дисертації, достатньо обґрунтовані та є достовірними.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

В роботі Коваленко О. А. вперше систематично досліджено, проаналізовано та узагальнено фізико-хімічні закономірності формування наночастинок BaTiO_3 різної морфології (сферичні, одно- та двовимірні) та симетрії (кубічна, тетрагональна), отриманих методами високотемпературного розкладу нестійких прекурсорів (метод Печіні) і гідротермальним методом.

Серед оригінальних, нових та принципово важливих результатів досліджень можна відзначити наступні:

- Вперше показано вплив параметрів гідротермального синтезу (природа та концентрація вихідного реагенту та розчинника, співвідношення Na/Ba , тривалість процесу, перемішування) на анізотропію структури кристалів BaTiO_3 . Показано, що отримання однофазних наностержнів BaTiO_3 з вищими значеннями тетрагональності ($c/a = 1.013$) та співвідношенням сторін (AR) 6 – 9 відбувається у вузькому діапазоні перенасичення $SR=19 - 29$. Нижче цього діапазону утворюється двовимірний прекурсор на основі гліколяту металів з середніми розмірами сторін 0.7 – 1.4 мкм та середнім розміром зерен 22 нм; вище цього інтервалу кристалізуються неполярні частинки неправильної форми з критичним розміром частинок 50 нм.
- Вперше показано, що формування одновимірних монокристалів BaTiO_3 відбувається за умови використання анізотропного прекурсору гліколяту барію, як шаблону для топохімічної реакції, замість традиційного титанату Na^+ або K^+ . При цьому необхідне достатнє перенасичення розчину йонами Ba^{2+} для формування титанату та гліколяту барію.

- Вперше показано можливість отримання полікристалічних двовимірних наноструктур BaTiO₃ 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°C до повного перетворення проміжної сполуки в BaTiO₃. Показано склад та механізм термічного розкладу проміжної фази.
- Вперше виміряно електричні властивості окремих нанорозмірних пластин на основі BaTiO₃ та його проміжних сполук, що свідчить про потенційну можливість отримання нанорозмірних мемристорів. Кінцевий продукт BaTiO₃ виявляє кращу відтворюваність результатів, в той час як наявність органічної речовини в прекурсорі обумовлює різний характер протікання струму.

Практичне значення одержаних результатів.

Практична значимість одержаних Коваленко О. А. результатів полягає у розробці технології лабораторного отримання наночастинок заданої форми та розмірів в залежності від розмірності (сферичні, одно- та двовимірні). Зокрема, автором в роботі було показано, що рівновісні наночастинки на основі BaTiO₃ з розмірами 50 – 100 нм потрібні для виготовлення компонентів пасивної електроніки, зокрема, багатошарових керамічних конденсаторів, за умови їх допування оксидами лужно-земельних та рідкісноземельних металів (кальцію, стронцію, цирконію тощо).

Встановлено, що механізмів формування нанокристалів різної морфології можна застосовувати в середовищах з різними діелектричними проникностями, а результати резистивних властивостей системи на основі окремих пластинчастих наночастинок та особливостей регулювання їх розмірів можна застосувати для розробки новітніх мемристорних наноприладів на основі даного матеріалу з заданими властивостями.

Матеріали дисертації відносно гідротермального синтезу частково використовуються в лекціях для студентів хіміко-технологічного факультету.

Повнота викладу основних результатів дисертації у наукових фахових виданнях та ідентичність змісту автореферату й основних положень дисертації.

Результати дисертаційної роботи опубліковано в 4 основних статтях та 4 додаткових статтях у фахових періодичних виданнях (4 з яких в міжнародних журналах, які входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science, що відносяться до 1-го та 4-го квартилю), 8 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях. Вважаю, що зазначені публікації дисертанта повністю відображають основні результати досліджень та зміст дисертації, а аналіз опублікованих тез доповідей на конференціях свідчить про достатню апробацію поданої дисертаційної роботи.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

При всіх позитивних враженнях по роботі можна зробити наступні зауваження:

1. В дисертаційній роботі зустрічаються невдалі вирази та незначні помилки, наприклад: "... метод Пекіні...", "... приналежність ВаТіО₃ до бертоліду..." Бажано було б більш детально розписати, що саме малось на увазі.
2. Як зазначається в 2, 3 та 4 розділах дисертації при синтезі наночастинок ВаТіО₃ як методом Печіні так і гідротермальним методом в якості вихідних реагентів використовуються хлориди металів. Проте автор не наводить яким чином контролювали наявність хлору в кінцевих продуктах.
3. Описаний в дисертації метод отримання сферичних наночастинок методом Печіні скоріше є методом розкладу органічних прекурсорів, а не методом Печіні. Оскільки метод Печіні передбачає стадії комплексоутворення і отриманням полімерного гелю, що в дисертації відсутнє.
4. В третьому розділі не зовсім зрозуміло чим було аргументовано швидкість нагріву прекурсорів, при їх розкладі, від 10 до 2,5°C/хв. Чому не проводили більш повільний нагрів?
5. З таблиці 3.1 не зрозуміло якими умовами синтезу відрізняються зразки 3 та 4. В таблиці бажано було б пронумерувати зразки.

6. В розділі 3.2 автор зазначає “ суміш яких (кубічної та тетрагональної фаз) теоретично може представляти енергетично вигідну структуру ядро-оболонка” проте таке твердження потребує ґрунтовного підтвердження.
7. В четвертому розділі автор описує вплив природи та концентрації ПАР на розвиток структури BaTiO_3 проте використані в роботі органічні спирти не є поверхнево-активними речовинами.
8. Чим саме був обумовлений вибір органічних реагентів? Чи впливає довжина вуглецевого ланцюга на форму наночастинок?

Вказані зауваження не є принциповими та мають лише дискусійний характер і жодним чином не впливають на наукову цінність отриманих результатів та загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.

Вважаю, що дисертаційна робота ***Коваленко О. А. «Особливості формування ізо-та анізотропних наноструктур титанату барію»*** за актуальністю, науковою новизною, практичним та фундаментальним значенням, повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016 р., № 943 від 20.11.2019 р. та № 607 від 15.07.2020 р., № 1197 від 17.11.2021 р.) та всім вимогам Міністерства освіти і науки України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, а її автор Коваленко Ольга Анатоліївна, заслуговує присвоєння їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент

Старший науковий співробітник відділу «хімія твердого тіла»

Інституту загальної та неорганічної хімії

ім. В.І. Вернадського НАН України

доктор хімічних наук, старший дослідник



Сергій СОЛОПАН

Підпис старшого наукового співробітника С.О. Солопана засвідчую

Вчений секретар ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України

Кандидат хімічних наук

Людмила ЛИСЮК