

Рішення
разової спеціалізованої вченої ради ДФ 26.207.01-1
про присудження ступеня доктора філософії

Здобувач ступеня доктора філософії Юшкевич Сергій Вікторович, 1997 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2019 році Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за спеціальністю Хімічна технологія та інженерія. Працює провідним інженером в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ. Виконав акредитовану освітньо-наукову програму «Фізична хімія неорганічних матеріалів» у цьому ж Інституті.

Разова спеціалізована вчена рада ДФ 26.207.01-1 утворена Наказом по Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України від «18» червня 2024 року № 133 у складі:

Голови – Анатолія БОНДАРЯ, д.х.н., проф., зав. відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Рецензентів – Марини БУЛАНОВОЇ, д.х.н., ст.н. сп., провідн. н.с., відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів» того ж Інституту,

Валентини СУДАВЦОВОЇ, д.х.н., проф., провідн. н.с. відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів» того ж Інституту.

Офіційних опонентів – Михайла ТУРЧАНІНА, д.х.н., проф., проректора з наукової роботи, управління розвитком та міжнародних зав'язків Донбаської державної машинобудівної академії,

Володимира БАБІЖЕЦЬКОГО, д.х.н., старшого дослідника, провідн. н. с. кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

На засіданні «08» серпня 2024 року разова спеціалізована вчена рада ДФ 26.207.01-1 прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія Сергію ЮШКЕВИЧУ на підставі публічного захисту дисертації «Фазові рівноваги у системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$ ».

Дисертацію виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ. Науковий керівник Оксана КОРНІЄНКО, д.х.н., старший дослідник, зав. відділу функціональної кераміки на основі рідкісних земель того ж Інституту.

Дисертацію подано у вигляді спеціально підготовленого рукопису, що складається зі вступу, 5 розділів, висновків, переліку посилань та додатків, містить 67 рисунків та 16 таблиць. Повний обсяг роботи складає 171 сторінку. Перелік посилань містить 125 джерел.

Здобувач має 17 наукових публікацій за темою дисертації, з них 5 статей у фахових виданнях, з яких одна стаття у журналі 1-го квартилю, одна стаття у журналі 2-го квартилю, 3

статті у журналі 4-го кuartилію і 12 тез у збірниках конференцій

За темою дисертації опубліковано наступні роботи:

1. Kornienko O., Yushkevych S., Bykov O., Samelyuk A. Phase Equilibrium in the Ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ System at 1500 °C. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 331, no. 8. P. 159–172.
URL: <https://doi.org/10.4028/p-4000g3> (Q4)
2. Korniienko O. A., Yushkevich S. V., Bykov O. I., Samelyuk A. V., Bataiev Yu. M., Zamula M. V. Phase equilibrium in binary $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ and ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42, no. 13. P. 5820–5830.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.045> (Q1)
3. Korniienko O. A., Yushkevich S. V., Bykov O. I., Samelyuk A. V., Bataiev Yu. M., Zamula M. V. Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ system at temperature of 1500 °C. *Materials Today Communication*. 2023. Vol 35. P. 105789.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105789> (Q2)
4. Yushkevych S. V., Korniienko O. A., Bykov O. I., Subota I. S. Isothermal section for the ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2023. Vol. 31, no. 2. P. 215–222.
URL: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i2.275434> (Q4)
5. Yushkevych S. V., Korniienko O. A., Olifan O., Subota I. S., Spasonova L. M. Phase equilibria in the system based on cerium dioxide and lanthanum and ytterbium oxides at a temperature of 1100 °C. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2024. Vol. 32, no. 1. P 43–55.
URL: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.290443> (Q4).

У дискусії взяли участь голова, рецензенти, офіційні опоненти, інші присутні та висловили зауваження:

Д.х.н., проф., Анатолій БОНДАР:

1. Яка похибка при визначенні границі між різнофазними областями?

Д.х.н., ст.н. сп. Марина БУЛАНОВА:

1. На мій погляд, для отримання кінцевого результату не потрібна така величезна кількість зразків.
2. Чому автор не використовує метод локального рентгеноспектрального аналізу для визначення складів рівноважних фаз? Це дозволило б принаймні у десять разів зменшити кількість зразків.
3. Чому при інтерпретації рентгенограм автор не використовує сучасні методи, такі як PowderCell? Проведення Рітвельд-аналізу дозволило б встановити відносну кількість фаз у зразках і, таким чином, також зменшити кількість зразків.
4. Якщо автор має велику кількість зразків, доцільно було б хоча б для однієї системи виміряти певну властивість і проаналізувати вплив на неї фазового складу, співвідношення кількості фаз тощо.

5. При представленні власних результатів по подвійних системах $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (рис. 3.1) і $\text{CeO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ (рис. 3.6) бажано було б навести повну діаграму стану, з її високотемпературною частиною, як це зроблено для систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (рис. 3.9) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ (рис. 3.13). Це дало б змогу зрозуміти, як утворюється фаза С, яка відсутня у обох компонентів.
6. Так само, хотілося б бачити схематично побудовані політермічні розрізи потрійних систем.
7. Встановлена наявність ретроградної розчинності для фаз В і С системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (рис. 3.9) і положення границь фазової області фази В обумовлює можливість перетинання областей А+В і В+С близько $1000\text{ }^\circ\text{C}$ і, відтак, евтектоїдний розпад фази В з утворенням двофазної області А+С. Цю можливість варто було б обговорити.

Д.х.н., проф. Валентина СУДАВЦОВА:

1. Сплави оксидів рідкісноземельних металів (РЗМ) для досліджень діаграм стану подвійних і потрійних систем виготовлені із їх нітратів. Але в дисертаційній роботі не описано переваги цієї методики перед іншими, а також не вказано температури, при яких кожна сіль розкладається, а також не написано реакцій цих процесів. Це важливо знати тим, хто хотів би провести аналогічні дослідження.
2. На жаль, в роботі не застосовано ППП FactSage., Calphad і т. п., але в літ огляді доцільно було б проаналізувати результати статей, в яких вони були використані для моделювання діаграм стану і ТДВ фаз систем, що містять РЗМ. Це важливо для розвитку подальших досліджень в цій галузі.
3. Для розшифровки дифрактограм зразків теж бажано було б використовувати сучасні програми, які є в доступі.
4. В роботі не вказано, звідки взято іонні радіуси катіонів R^{3+} , і в якій системі. Бажано використовувати систему іонних радіусів Шенфліса (*помилка, має бути Шенонна*).
5. В роботі є описки, термінологічні помилки: позитивні (додатні) заряди, фразменти (фрагменти) подвійних систем, зменшення розчинність (розчинності) CeO_2 , просвітлювальна (просвічуюча), відбивна (відбиваюча), емісійна та інші різновиди методів електронної мікроскопії, тощо.

Д.х.н., проф. Михайло ТУРЧАНІН:

1. В огляді літературних даних про властивості оксидів РЗЕ не згадується кубічна модифікація CeO_2 флюорит, як при розгляді інтервалів стабільності оксидів (рис. 1.1, табл.), так і при розгляді їхніх кристалічних структур (рис. 1.2–1.6). Флюорит навіть не потрапив в перелік умовних скорочень.
2. Вважаю за доцільне прокоментувати при захисті дисертації відповідність інформації про температурні інтервали існування поліморфних модифікацій оксидів РЗЕ, представленої на рис. 1.1 і в табл. 1.3. Який набір даних є більш достовірним і був використаний в роботі?

3. В роботі в якості основного метода досліджень використана електронна мікроскопія. Було б доцільно реалізувати її можливості для визначення хімічного складу фаз хоча б в окремих контрольних зразках кожної з систем.
4. Окремого зауваження заслуговує наявність у зразках, що містять оксиди лантану і неодиму, гідроксидних сполук, а також представлення і обговорення таких результатів. На стор. 52 дисертант згадує схильність цих оксидів до гідратації, але не вказує на їхню виключну гідратацію у зразках. В подальшому, на дифрактограмах (рис. 3.12, 3.17) показані піки, віднесені до гідроксидів, а в таблицях 3.1, 3.3–3.6, 4.1, 4.6 під позначкою <A>-фази по замовчуванню наведені параметри елементарної комірки, властиві для відповідних гідроксидів. При цьому, в таблицях, тексті і підписах до рисунків, знову ж таки за замовчуванням, гідроксидні фази позначаються як <A>, <A*>, [A*], (A*), A-La₂O₃*, A*-La₂O₃. Також, в тексті дисертації і публікаціях не обговорюється вплив гідратації зразків на результати вимірювань і властивості зразків, які заявлені як перспективні для практичного використання.
5. Обговорення результатів досліджень має формальний характер. Вказуючи на «найбільшу область гомогенності» флюориту в досліджених ізотермічних перерізах або на ввігнутість чи випуклість концентраційних областей розчинності фаз (які, до речі, відтворюються в кожній системі), дисертант не робить спроби моделювання або, хоча б, обговорення подібних закономірностей. Незрозумілим є згадування «зниження дифузійних процесів» (стор. 151, останній рядок). Незрозуміло, чому не проведено порівняння результатів власних досліджень із зробленими раніше в даній науковій групі результатами прогнозу для трикомпонентних систем?
6. Дисертація оформлена неохайно і містить багато технічних помилок і неточностей, наприклад: в Анотації при описі змісту Розділу 1 не згадується інформація про системи La₂O₃–Ln₂O₃, яким присвячена значна частина цього розділу; у Вступі при описі структури та об'єму дисертації невірно названі її структурні складові; іонні радіуси металів наведені в різних місцях в різних одиницях вимірювання; в табл. 4.1 переплутані місцями колонки, а на рис. 5.1 переплутані місцями компоненти, що робить наведені результати курйозними; безсумнівним «лайфхаком» дисертанта є відсутність нумерації Загальних висновків.

Д.х.н., старший дослідник Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ:

1. У розділі “Огляд літератури” доцільно було привести окремий підрозділ із структурними особливостями кристалічних структур сполук досліджених систем, а літературні дані звести у відповідну таблицю. Наприклад, лише дані щодо параметрів кристалічної ґратки для La₂O₃ сильно відрізняються від $a = 1.1414$ нм [JSSC 1999, 144, 68] до $a = 1.0605$ нм [INOMAF, 1986, 22, 774]. Критична оцінка розбіжностей даних параметрів кристалічних структур більш повніше проілюструвала би як стан досліджень так і підходи автора до експерименту.

2. У розділі 1.1 (ст. 25) стверджується існування лише 5 поліморфних модифікацій оксидів лантаноїдів, позначених як А, В, С, Н і Х. Насправді оксидів є більше. Можливо тут йдеться про сесквіоксиди Ln_2O_3 ?
3. Поняття валентності і ступеня окиснення (розділ 1.1, ст. 25) автор подає однаково. Однак це два різні терміни. Валентність відображає кількість хімічних зв'язків і позначається римськими числами у дужках, а ступінь окиснення відображає умовний заряд йона і має позитивне чи негативне значення.
4. Автор вживає некоректне представлення хімічних формул (ст. 52) $(\text{La,Nd})(\text{OH})_3$, $((\text{La,Nd})\text{OOH})$, $(\text{La,Nd})_2\text{O}_3$. У розділі йдеться не про змішані гідроксиди чи оксиди лантану та неодиму, а про окремі сполуки як лантану так і неодиму, тому їх слід розділяти окремими формулами наприклад оксид лантану та оксид неодиму.
5. У тексті дисертації стверджується, що фазові рівноваги досліджених систем були встановлені при певних температурах. Наприклад для системи $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ рівноваги встановлені при 1500°C . Однак за розділом 2.1 виготовлені зразки охолоджувались разом із пічкою. У такому випадку температура фазових рівноваг не була зафіксована, а був проведений лише синтез фаз при такій максимальній температурі. Із викладеного тексту незрозуміло яким чином фіксувалась рівноважна температура?
6. У розділі 3.3, рис. 3.9 представлені фазові рівноваги системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$. У тексті та у табл. 3.3 цього розділу приведені результати рентгенофазового аналізу досліджених зразків та уточнені параметри ґраток у яких виявлено лише гідроксид лантану $\text{La}(\text{OH})_3$, який кристалізується у структурному типі UCI3 (ПГ $P63/m$) іншому ніж оксид лантану - La_2O_3 (СТ La_2O_3 , ПГ $P-3m1$). У дослідженні оксиду лантану поліморфної модифікації А не виявлено. Яким чином тоді встановлена розчинність Dy_2O_3 у La_2O_3 та побудована відповідна діграма стану? Це стосується і інших систем у яких одним із компонентів є La_2O_3 .
7. В усіх представлених розрахунках параметрів елементарних комірок необхідно вказувати стандартні відхилення. Вони відображають як якість уточнення так і свідчать про стан самого зразка, його кристалічність. На рис. 3.17 ліва шкала позначена не правильно. Не потрібно вписувати для декількох розділених дифрактограм однакове позначення абсолютних інтенсивностей, а підписати її лише загальною як відносна інтенсивність, привівши кожну дифрактограму до одної шкали.
8. На дифрактограмах зображених на рис. 3.12 та 3.17 спостерігається дифузний пік при кутах $\sim 22^\circ 2\theta$. Цей пік однак фактично відсутній на дифрактограмах $80\%\text{La}_2\text{O}_3+20\%\text{Ho}_2\text{O}_3$ та $20\%\text{La}_2\text{O}_3+80\%\text{Ho}_2\text{O}_3$. Чим зумовлена поява цього піку або його відсутність?
9. Чим зумовлена зміна порядку представлення параметрів елементарної комірки R фази приведеної у табл. 4.5 по відношенню до прототипу, який кристалізується у ПГ $Pnma$.

10. Чому на мікроструктурі рисунку 4.25а у відбитих електронах сполука із більшим вмістом важчих РЗЕ (LaYbO_3) є темною, а сполука із меншим вмістом РЗЕ (CeO_2) є світлою за контрастом?
11. При формуванні списку використаних джерел не дотримано вимог одного формату або вимог Національного стандарту України ДСТУ 8302:2015.
12. Технічні помилки:
- а) потребують роз'яснення позначення зірочкою "*" використані у тексті та таблицях: A^* , La_2O_3^* (ст. 81);
- б) ст. 119. La^{4+} та Ho^{4+} потрібно виправити відповідно на La^{3+} та Ho^{3+} ;
- в) на ст. 127 вказано, що La_2O_3 на повітрі гідратує. Чи правильно тут використаний термін "гідратує"?;
- г) ст. 128 та у інших місцях: "структура перовскіту із ромбічним викривленням". Замість терміну "викривлення" у кристалохімії вживається термін "деформація", що відображає зміну кристалічної ґратки в усіх напрямках при якій її вузли також змінюють свої положення.

Результати відкритого голосування:

- «За» 5 членів ради,
«Проти» 0 членів ради,
«Утрималися» 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує Сергію ЮШКЕВИЧУ ступінь доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Відеозапис трансляції захисту дисертації додається.

Голова разової спеціалізованої вченої ради,
д.х.н., проф

Анатолій БОНДАР

Підпис Голови разової спеціалізованої вченої ради, д.х.н., проф., Анатолія БОНДАРЯ засвідчую:

Т.в.о. ученого секретаря Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України, к.т.н.



Свгенія КИРИЛЮК