

До спеціалізованої разової ради
ДФ 26.207.01-1
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3

РЕЦЕНЗІЯ

рецензента на дисертаційну роботу

Юшкевича Сергія Вікторовича на тему: «Фазові рівноваги у системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ », подану на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія»

1. Актуальність теми дисертації.

Створення нових функціональних керамічних матеріалів незмінно залишається актуальною науковою та технічною задачею. Відповідно, розробка наукових засад прогнозування структури та властивостей багатоконпонентних систем, безумовно, має важливе теоретичне та практичне значення.

Автором вдало обрано основний напрямок роботи, пов'язаний з дослідженням подвійних та потрійних систем, що містять оксиди церію та лантаноїдів. Велика перспективність керамічних композитів на основі згаданих компонентів не викликає сумніву. Їх придатність для одержання функціональних матеріалів з заздалегідь заданими властивостями підтверджуються практичним досвідом провідних світових наукових центрів. Матеріали на основі обраних об'єктів є перспективними для використання в якості твердих електролітів для паливних комірок, портативних енергетичних пристроїв, каталізаторів, сенсорів різного призначення та ін.

В той же час, перспективи значного поступу в згаданих технічно важливих напрямках пов'язані з проведенням поглиблених фізико-хімічних досліджень фазових рівноваг в системах на основі оксиду церію легованих оксидами РЗЕ. Недостатня вивченість подібних систем стримує вирішення широкого кола

технічно важливих задач. Можна сподіватися, що цей бар'єр буде значною мірою подолано завдяки новим результатам, одержаним дисертантом.

В представленій роботі Юшкевича С. В. проведено комплексне дослідження фазових рівноваг у подвійних $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) і потрійних $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) системах. Побудовано елементи діаграм стану чотирьох потрійних систем. Представлено елементи двох та дві повних діаграми стану подвійних систем. Показано загальні закономірності взаємодії фаз у твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаноїда. З використанням результатів отриманих в даному дослідженні, а також літературних даних побудовано концентраційну залежність елементарних комірок кубічних твердих розчинів типу флюориту та встановлено, що параметри елементарних комірок твердих розчинів F-CeO₂ змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда. При переході від церієвої до ітрієвої підгрупи оксидів РЗЕ спостерігається зміна кута нахилу концентраційної прямої. На думку автора це пов'язано із зменшенням середнього іонного радіусу Ln^{3+} при заміщенні Ce^{4+} .

Сукупність наукових результатів, отриманих дисертантом є помітним внеском в розуміння загальних закономірностей взаємодії фаз в означених системах в залежності від іонного радіуса лантаноїда.

Дисертаційну роботу було виконано у відділі функціональної кераміки на основі рідких земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках відомчих тем: «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2020–2022 рр. № держреєстрації 0120U100220); «Фазові рівноваги в системах на основі HfO_2 , ZrO_2 та Ln_2O_3 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2023–2025 рр. № держреєстрації 0123U100970).

2. Загальна характеристика роботи.

Дисертаційна робота Юшкевича С.В. складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаної літератури та двох додатків.

Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 171 сторінка, об'єм основного тексту – 129 сторінок, який містить 67 рисунків, 16 таблиць, список використаних джерел містить 125 найменувань.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи та завдання, які необхідно виконати для її досягнення, представлено об'єкт та методологію дослідження, визначено наукову новизну отриманих результатів та показано їх практичне значення, представлено інформацію щодо апробації основних результатів роботи, а також перелік опублікованих праць за матеріалами дослідження.

У **першому розділі** представлено детальний огляд літературних першоджерел за темою дослідження, що містить відомості про властивості вихідних компонентів, їх кристалічну структуру, а також будову подвійних $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) та потрійних $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) систем. Зроблено висновок, що результати низькотемпературних досліджень діаграм стану $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) є досить суперечливими. Відомості щодо фазових рівноваг у потрійних системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) на момент постановки задачі були відсутніми.

У **другому розділі** наведено вихідні реагенти, які використовували для приготування зразків з метою дослідження фазових рівноваг та побудови елементів діаграм стану подвійних та потрійних систем, описано методологію підготовки зразків та експериментальні методи досліджень (рентгенофазовий аналіз, растрова електронна мікроскопія). Використання сучасного інструментарію для виконання досліджень обумовлює достовірність отриманих результатів.

У **третьому розділі** наведено результати, отримані в роботі. Розділ складається з п'яти підрозділів. В *першому підрозділі* представлено результати вивчення фазових рівноваг у подвійній системі $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °С. Встановлено, що в зазначеній системі утворюються три типи твердих розчинів, що мають наступні межі: А- Nd_2O_3 (100–95 мол. % Nd_2O_3) та С- Nd_2O_3 (65–40 мол. % Nd_2O_3), F- CeO_2 (30–0 мол. % CeO_2).

У *другому підрозділі* наведено результати щодо будови діаграми стану подвійної системи $\text{CeO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 1500–600 °С.

Встановлено, що гранична розчинність Ho_2O_3 в CeO_2 становить 24, 18 та 12 мол.% за температур 1500, 1100 та 600 °С, відповідно. В той же час, розчинність CeO_2 в $\text{C-Ho}_2\text{O}_3$ становить 25, 20 та 15 мол. % за температур 1500, 1100 та 600 °С, відповідно.

В *третьому підрозділі* представлено діаграму стану подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$, що побудована з використанням результатів, які наявні в літературних джерелах. Безпосередньо дисертантом проведено дослідження зазначеної системи в температурному інтервалі 1500–1100 °С та встановлено, що в зазначеному температурному інтервалі утворюються тверді розчини на основі А, В і С-поліморфних модифікацій вихідних компонентів. Визначено, що при зниженні температури спостерігається звуження всіх областей гомогенності.

У *четвертому підрозділі* наведено результати щодо фазових рівноваг в подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ (2400-1400 °С). Визначено, що за температури 1500 °С утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі моноклінної (М) і кубічної (С) та гексагональної (А) модифікації оксидів РЗЕ.

У *п'ятому підрозділі* представлено узагальнюючі висновки до даного розділу, а також наведено посилання на власні друквані праці в яких представлені результати, що наведені в даному розділі.

У *четвертому розділі* наведено результати, отримані в роботі, щодо фазових рівноваг в потрійних системах ряду $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$. Розділ складається з чотирьох підрозділів.

У *першому підрозділі* представлено результати щодо фазових рівноваг в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Встановлено, що при обраних умовах термообробки утворення нових фаз в системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °С не спостерігалось. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °С характеризуються наявністю трьох двофазних областей (А+F, А+С, F+С) та однієї трифазної області (А+С+F).

У *другому підрозділі* наведено результати дослідження фазових рівноваг у системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$, що представлені у вигляді ізотермічних перерізів за температур 1100 і 1500 °С. Встановлено, що будова ізотермічних перерізів зазначеної системи

ускладнюється в порівнянні з системою $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, що пов'язано з пов'язаними з поліморфізмом вихідних компонентів.

У *третьому підрозділі* представлено результати щодо фазових рівноваг в потрібній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °С. Ізотермічний переріз зазначеної системи містить дві трифазні (A+B+F, F+C+B) та п'ять двофазних (A+F, A+B, F+B, B+C, F+C) областей. Утворення нових фаз в представлені системі не встановлено.

У *четвертому підрозділі* наведено результати дослідження фазових рівноваг у системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, що представлені у вигляді ізотермічних перерізів за температур 1100 і 1500 °С. Встановлено, що у дослідженій системі при вказаних температурах утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту F-CeO₂, кубічної (C) модифікацій Yb₂O₃, гексагональної (A) модифікації La₂O₃ та упорядкованої фази LaYbO₃ (R), що кристалізується в структурі перовскиту з ромбічним викривленням. При зниженні температури від 1500 до 1100 °С спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшу область гомогенності при обох температурах займає кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F-CeO₂.

У *п'ятому підрозділі* представлено узагальнюючі висновки до даного підрозділу, а також наведено посилання на власні друквані праці в яких представлені результати, що наведені в даному розділі.

У *п'ятому розділі* проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані про будову подвійних $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ і $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, а також потрібних $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ систем. Встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса лантаноїда в системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ область гомогенності кубічних твердих розчинів F-CeO₂ звужується. Для подвійних систем ряду $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ характерно утворення твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів, а також упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaLnO₃.

3. Ступінь обґрунтування наукових положень, висновків і рекомендації, їх достовірність і новизна.

Основні наукові положення та отримані результати, представлені в дисертації Юшкевича С.В., достатньо обґрунтовані. В роботі дисертантом чітко визначено мету і основні завдання наукового дослідження, об'єкт та предмет дослідження. Поставлені завдання вирішено з використанням сучасного атестованого обладнання, згідно з існуючими стандартами, які використовуються в міжнародній практиці. Застосування фундаментальних наукових основ, які апробовано за допомогою сучасних методів дослідження дозволило отримати достовірні результати.

4. Наукова новизна отриманих в роботі результатів.

Наукова новизна отриманих в роботі наукових результатів полягає в наступному:

- Вперше з використанням методів електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено фазові рівноваги у потрійних $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) та подвійних $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) системах. Побудовано фрагменти діаграм стану чотирьох потрійних та чотирьох подвійних систем. Встановлено загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаноїда для систем ряду $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$.

- Вивчено фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) в температурному інтервалі 1500–1100 °С, побудовано відповідні фрагменти діаграм стану та концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки.

- Вивчено фазові рівноваги у подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) в усьому інтервалі концентрацій та побудовано відповідні діаграми стану.

- Проведено дослідження фазових рівноваг та побудовано фрагменти діаграм стану чотирьох потрійних систем $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$.

5. Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в публікаціях.

Зміст дисертаційної роботи Юшкевича С.В. поданий у п'яти наукових працях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, з яких одна стаття у журналі 1-го

квартилю, одна стаття у журналі 2-го квартилю. Результати роботи пройшли апробацію на 12 конференціях. Зважаючи на це, можна стверджувати, що матеріали дисертаційної роботи пройшли широку апробацію, є достовірними та науково-обґрунтованими.

6. Зауваження по дисертації

До отриманих в роботі результатів зауважень нема. Всі зауваження стосуються планування роботи і обговорення результатів.

Зауваження і запитання щодо планування роботи:

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.

Зауваження щодо обговорення результатів. Роботу представлено таким чином, що неможливо оцінити рівень знань дисертанта в теорії фазових рівноваг. Приклади:

1. 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.

2. Так само, хотілося б бачити схематично побудовані політермічні розрізи потрібних систем.

3. 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

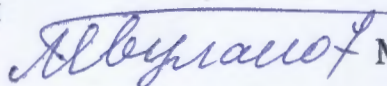
можливість перетинання областей А+В і В+С близько 1000 °С і, відтак, евтектоїдний розпад фази В з утворенням двофазної області А+С. Цю можливість варто було б обговорити.

7. Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи.

Зроблені зауваження не знижують загального позитивного ставлення до роботи. Дисертаційна робота Юшкевича С.В. «Фазові рівноваги у системах $CeO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$, де $Ln = Nd, Dy, Ho, Yb$ » виконана на належному науковому рівні, поєднує експериментальні дослідження і теоретичні розрахунки. На підставі цього вважаю, що робота відповідає спеціальності 102 «Хімія» з галузі знань 10 «Природничі науки» і вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 зі змінами, а також «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року № 40, а її автор, Юшкевич Сергій Вікторович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний рецензент,

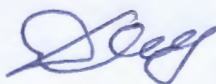
провідний науковий співробітник
відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України
д.х.н., ст.н.с.

 Марина БУЛАНОВА

Підпис д.х.н. Буланової М.В. засвідчую:

учений секретар
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
к.ф.-м.н., ст.досл.





Денис МИРОНЮК