

Рецензія

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 $\text{Ln} = \text{Nd}$, Dy , Ho , Yb », представлену на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертації.

Актуальність обраної тематики пов'язана з тим, що розробка нових матеріалів з прогнозованими властивостями потребує всебічного дослідження фізичних властивостей простих речовин, котрі є компонентами синтезу, з метою визначення їх внутрішньої природи і розробка теоретичних основ процесів матеріалоутворення. Оскид церію має потенційні переваги в кількох застосуваннях, таких як каталізатор, електролітний матеріал твердооксидних паливних елементів, добавка до дизельного палива, матеріал з високим показником заломлення, ізоляційний шар на кремнієвих підкладках, газові сенсори та в біомедицині.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в тому, що вперше вивчено фазові рівноваги у потрійних $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Dy , Ho , Yb) та подвійних $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Ho), $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$, 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 $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$.

Методами дослідження є рентгенофазовий аналіз і растрова електронна мікроскопія. Рентгенофазовий аналіз виконано спільно з н.с. Оліфан О.І. (ІПМ НАН України), а мікроструктурні дослідження – спільно із м.н.с. Самелюком

А.В. (ІПМ НАН України), що говорить про достовірність представлених результатів.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Юшкевича Сергія повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 102 Хімія.

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям: дослідження фазових рівноваг у подвійних $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) і потрійних $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ системах та побудова фрагментів діаграм стану та ізотермічних перерізів діаграм стану.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота написана українською мовою. Використано загальноприйнятту термінологію. При використанні спеціалізованих фахових термінів та скорочень в тексті наведено їх розшифрування.

Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації 171 сторінка. Перелік посилань містить 125 джерел.

У вступі висвітлено актуальність роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, висвітлено наукову новизну отриманих результатів, показано особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячено літературному огляду. Проаналізувавши дані літературних джерел дисертантом встановлено, що спостерігається збільшення зацікавленості наукової спільноти до матеріалів на основі діоксиду церію легованого іонами рідкісноземельних елементів. Встановлено, що відомості про фазові рівноваги в подвійних та потрійних системах на основі діоксиду церію та оксидів рідкісноземельних елементів обмежені.

Встановлено, що фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) досліджено за температур 1500–600 °С, в той же час дані для

подвійних систем $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) відсутні або не узгоджуються між собою.

У другому розділі описано вихідні матеріали, а також наведена технологічна схема процесу дослідження фазових рівноваг в системах CeO_2 (Ln_2O_3)- Ln_2O_3 та $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$. Описано рентенофазовий аналіз та растрову електронну мікроскопію, підготовку зразків та особливості використання цих методів.

У третьому розділі описано результати дослідження фазових рівноваг в системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}$ (1500 °C), Ho (1500–600 °C) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Dy}$ (1500–1100 °C), Ho (1500 °C).

Встановлено, що в системі $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної структури $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ та двох кубічних структур (F-CeO_2 , $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$). Визначено межі областей гомогенності твердих розчинів: $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ (100–95 мол. % Nd_2O_3 та $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$ (65–40 мол. % Nd_2O_3), F-CeO_2 (30–0 мол. % CeO_2). Зі зменшення іонного радіусу лантаноїду спостерігається зменшення кількості фазових полів. В системі $\text{CeO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 1500–600 °C утворюються дві області гомогенності на основі кубічних структур типу $\text{C-Ho}_2\text{O}_3$ та F-CeO_2 . Гранична розчинність Ho^{3+} в кристалічній ґратці CeO_2 становить 24, 18 та 12 мол. % за температур 1500, 1100 та 600 °C, відповідно. Розчинність Ce^{4+} в кристалічній ґратці $\text{C-Ho}_2\text{O}_3$ становить 25, 20 та 15 мол. % за температур 1500, 1100 та 600 °C, відповідно.

З використанням результатів та даних, що містяться в літературних джерелах побудовано повні діаграми стану систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ в інтервалі 2400–1000 °C. Для даних систем системи характерно утворення твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів.

У четвертому розділі представлено дані щодо фазових рівноваг в системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) при 1500 та 1100 °C та побудовано відповідні ізотермічні перерізи зазначених діаграм стану.

Встановлено, що зазначені ізотермічні перерізи мають подібну будову, хоча і характеризуються певними відмінностями, пов'язаними з поліморфізмом вихідних компонентів.

Встановлено, що у системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ при 1500 °C утворюються фази змішаного складу на основі твердих розчинів: кубічні F- CeO_2 і C- Nd_2O_3 та гексагональна A- La_2O_3 . Зазначений ізотермічний переріз характеризується наявністю трьох двофазних областей (A+F, A+C, F+C) та однієї трифазної області (A+C+F). Найбільшу площу дослідженого ізотермічного перерізу займають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту.

Встановлено, що у системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних модифікацій зі структурою типу флюориту CeO_2 та C- Ln_2O_3 , гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікації Ln_2O_3 . Найбільш широку область гомогенності при обох температурах має кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F- CeO_2 . Зазначена область гомогенності вигнута в сторону граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$. Вершини концентраційних трикутників (A+B+F) та (F+C+B) направлені в сторону граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$.

Встановлено, що на відміну від систем $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$, у системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100 °C утворюється упорядкована фаза LaYbO_3 (R), що кристалізується в структурі перовскиту з ромбічним викривленням. На основі отриманих даних, а також відомостей, що існують в літературних джерелах, встановлено, що в ізотермічних перерізах діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Lu}$) існує незначна область гомогенності на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaLnO_3 . Значного розчинення Ce^{4+} в кристалічній ґратці LaLnO_3 не спостерігається.

Встановлено, що зі зменшенням іонного радіусу Ln^{3+} звужуються області гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної модифікації $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$, кубічної $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$, кубічної F-CeO_2 .

У п'ятому розділі наведені закономірності будови потрійних $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Yb}$) систем, описано зміну фазового складу та принцип ускладнення будови систем в залежності від порядкового номера Ln^{3+} .

Встановлено, що зміна параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту відбувається лінійно при зміні концентрації легуючої домішки Ln^{3+} . За допомогою концентраційних залежностей елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту встановлено, що параметри елементарних комірок твердих розчинів змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда. При переході від церієвої ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) до ітрієвої ($\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$) підгрупи оксидів РЗЕ спостерігається зміна кута нахилу концентраційної прямої.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Наукові результати дисертації висвітлені у 5 наукових публікаціях здобувача: одна стаття у журналі 1-го квартилю, одна стаття у журналі 2-го квартилю і 3 статті у журналі 4-го квартилю.

Також результати дисертації були апробовані на 12 наукових фахових конференціях.

Всі наукові публікації є оригінальними науковими роботами написаними у співавторстві зі своїм науковим керівником та іншими співаторами і повністю відповідають тематиці роботи здобувача з дотриманням всіх правил академічної доброчесності.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. Сплави оксидів рідкісноземельних металів (РЗМ) для досліджень діаграм стану подвійних і потрійних систем виготовлені із їх нітратів. Але в

роботі не описано переваги цієї методики перед іншими, а також не вказано температуру, 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 літогляді 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.

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.

Висновок про дисертаційну роботу.

Вважаю, що незважаючи на нелоліки та зауваження дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Юшкевича Сергія Вікторовича на тему «Фазові рівноваги у системах $CeO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$, де $Ln = Nd, Dy, Ho, Yb$ » виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «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 р. № 44.

Здобувач Юшкевич Сергій Вікторович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в 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., проф.

Валентина СУДАВЦОВА

Підпис д.х.н. Судавцової В.С. засвідчую:

учений секретар

Інституту проблем матеріалознавства

ім. І.М. Францевича НАН України

к.ф.-м.н., ст.досл.



Денис МИРОНЮК