

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Юшкевича Сергія Вікторовича на тему «Фазові рівноваги в 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 наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертації

Матеріали на основі оксиду церію, легованого оксидами РЗЕ, мають перспективу застосування в якості каталізаторів, багатофункціональних покриттів, твердих електролітів для паливних комірок та компонентів сенсорних пристроїв у високотехнологічних галузях промисловості. Для покращення спеціальних характеристик таких матеріалів, розробки нових ефективних композицій на їх основі та визначення технологічних умов їх одержання ключовою інформацією є дані про властивості і температурно-концентраційні області існування фаз у відповідних системах. Тому дисертаційна робота Юшкевича С.В., присвячена дослідженню діаграм стану в подвійних і потрійних системах оксидів цирконію та лантаноїдів, є, безумовно, актуальною.

Підтвердженням актуальності даної дисертаційної роботи є також її зв'язок з виконанням держбюджетних науково-дослідних робіт Відділу функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках двох відомчих тем: «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2020–2022 рр. № держреєстрації 0120U100220) і «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).

Оцінка змісту та завершеності дисертації

Дисертаційна робота Юшкевича С.В. складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків, містить 67 рисунків та 16 таблиць. Повний обсяг роботи складає 171 сторінку. Перелік посилань містить 125 джерел.

Вступ дисертації розкриває актуальність вибраної теми дослідження, встановлює зв'язок з науковими програмами, містить мету і завдання та об'єкт і предмет дослідження, визначає методи дослідження, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Вказано особистий внесок здобувача, наведено дані про апробацію і публікацію результатів дослідження, структуру та обсяг роботи.

У першому розділі наведено результати літературного огляду за темою дисертаційної роботи. Показано, що діаграми стану подвійних систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ на основі оксидів неодиму і гольмію та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ на основі оксидів диспрозію і гольмію потребують на додаткові дослідження, а також, що діаграми стану потрійних систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Yb}$) відсутні та потребують на вивчення.

У другому розділі наведено дані про вихідні реагенти, які використовувались для синтезу зразків, наведена технологічна схема виготовлення зразків, і описано процес дослідження фазових рівноваг. Ідентифікацію фаз та фазовий аналіз у системах проводили

на основі даних рентгенівських досліджень. Мікроструктуру зразків вивчали на шліфах відпалених зразків із використанням растрової електронної мікроскопії. Таким чином, у роботі застосовано традиційний і апробований комплекс методів фізико-хімічного аналізу, що дозволяє отримати достовірні результати дослідження фазових рівноваг у подвійних і потрійних системах оксидів РЗМ.

У третьому розділі проведено систематичне дослідження фазових рівноваг у подвійних системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$), за результатами якого представлено фрагменти діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500°C і $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при $600\text{--}1500^\circ\text{C}$ та дві оновлені версії повних діаграм стану систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ і $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$. Встановлено, що для цих подвійних систем характерне утворення твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій чистих компонентів. В системі $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: гексагональний $\text{A--Nd}_2\text{O}_3$ та два кубічних (F--CeO_2 , $\text{C--Nd}_2\text{O}_3$). В системі $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі $1500\text{--}600^\circ\text{C}$ утворюються дві кубічні фази $\text{C--Ho}_2\text{O}_3$ та F--CeO_2 . Для системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі $1000\text{--}2400^\circ\text{C}$ характерно утворення твердих розчинів на основі A , B і C фаз. Встановлено, що тверді розчини на основі моноклінної B -модифікації Dy_2O_3 утворюються при температурі $\leq 1800^\circ\text{C}$. З пониженням температури спостерігається звуження всіх областей гомогенності. У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення твердих розчинів на основі моноклінної і кубічної модифікацій оксидів РЗЕ, що характеризуються обмеженою розчинністю. З пониженням температури спостерігається розширення областей гомогенності твердих розчинів C та B -типу, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів.

У четвертому розділі вивчено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при 1500°C і $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 і 1500°C . У системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500°C утворюються області гомогенності на основі твердих розчинів: кубічних структур F--CeO_2 , $\text{C--Nd}_2\text{O}_3$ та гексагональної структури $\text{A--La}_2\text{O}_3$. Система $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500°C характеризується наявністю трьох двофазних областей (A+F , A+C , F+C) та однієї трифазної області (A+C+F), при цьому на концентраційному трикутнику переважають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту. У системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 та 1500°C утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних модифікацій зі структурою типу флюориту CeO_2 та $\text{C--Dy}_2\text{O}_3$, гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікації Ln_2O_3 . При зниженні температури від 1500 до 1100°C спостерігається звуження всіх областей гомогенності. Найбільшу по концентраційній протяжності область гомогенності займає кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F--CeO_2 . Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при 1500°C містить тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту CeO_2 , кубічної (C) та моноклінної (B) модифікацій Ho_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 . В системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення двох трифазних (A+B+F , F+C+B) та п'яти двофазних (A+F , A+B , F+B , B+C , F+C) областей. Найбільшу область гомогенності займає кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F--CeO_2 . У системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100°C утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту F--CeO_2 , кубічної (C) модифікацій Yb_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 та упорядкованої фази LaYbO_3 (R), що кристалізується в структурі перовскиту з ромбічним викривленням. При зниженні температури від 1500 до

1100 °C спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшою областю гомогенності при обох температурах займає кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту $F-CeO_2$.

У п'ятому розділі лаконічно проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані про будову трикомпонентних систем ряду $CeO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$. Показано, що цих системах при 1100 та 1500 °C утворюються тверді розчини заміщення на основі поліморфних модифікацій вихідних компонентів, а також впорядкована фаза зі структурою типу перовскиту $LaLnO_3$. Показано, що зі збільшенням порядкового номеру третього компонента кількість трифазних областей збільшується від однієї ((A + C + F) для системи $CeO_2-La_2O_3-Nd_2O_3$) до двох ((A+B+F) і (F+B+)) для систем $CeO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho)). При переході до систем $CeO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln = Er, Yb) спостерігається утворення впорядкованої фази зі структурою типу перовскиту $R-LaLnO_3$ і наявність двох трифазних областей фазового складу (A + F + R) і (F+C+R). Також показано, що параметри елементарних комірок твердих розчинів змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда. При переході від оксидів РЗЕ церієвої підгрупи до ітрієвої підгрупи оксидів РЗЕ спостерігається зміна кута нахилу концентраційної прямої, що пов'язано із зменшенням середнього іонного радіусу Ln^{3+} при заміщенні Ce^{4+} .

Сформульовані в роботі **Загальні висновки** відповідають основному змісту проведених досліджень і тексту дисертаційної роботи та відображають основні наукові результати роботи.

Ступінь обґрунтування наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність і новизна

Основні наукові положення та отримані результати, що представлені в дисертації Юшкевича С.В., є достатньо обґрунтованими. Дослідження, результати яких приведені в роботі, виконані на високому науковому рівні з використанням сучасного комплексу фізико-хімічних методів досліджень: рентгенівського фазового аналізу і растрової електронної мікроскопії. Всі наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації базуються на результатах цих досліджень, що взаємно доповнюють один одного, логічно витікають з них і, таким чином, є несуперечливими і достовірними. Висновки, зроблені в дисертації, відповідають поставленим завданням, вирішення яких дозволило Юшкевичу С.В. одержати ряд нових результатів, які становлять собою наукову новизну дисертації.

Основні наукові результати та їх наукова новизна

Найвагоміші наукові результати дисертанта:

результати дослідження фазових рівноваг у подвійних системах $La_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln = Dy, Ho) та $CeO_2-Ln_2O_3$ (Ln = Nd, Ho) і побудовані вперше дві фрагментарні діаграми стану і оновлені версії двох повних діаграм стану;

результати дослідження фазових рівноваг чотирьох потрійних систем $CeO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln = Nd, Dy, Ho, Yb) і побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем;

встановлені загальні закономірності взаємодії фаз у твердому стані в залежності від іонного радіуса лантанію і встановлені закономірності будови потрійних діаграм стану систем.

Окрім зазначеної наукової новизни, результати дисертаційної роботи Юшкевича С.В. можуть мати важливе практичне застосування, оскільки досліджені діаграми стану суттєво доповнює довідникові дані про фазові рівноваги і теоретичну базу для розробки нових керамічних матеріалів на основі оксидів РЗЕ.

Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в публікаціях

За матеріалами дисертації опубліковано 17 друкованих праць: 5 статей у періодичних виданнях, які індексуються в наукометричних базах даних Scopus та Web of Science, з них одна стаття у журналі 1-го квартилю, одна стаття у журналі 2-го квартилю, 3 статті у журналі 4-го квартилю і 12 тез у збірниках конференцій.

Вимоги до повноти публікацій та апробації результатів дисертації Юшкевича С.В. виконані в повному обсязі. Матеріали, опубліковані в наукових працях, в повній мірі відповідають змісту дисертаційної роботи. Аналізуючи внесений доробок автора, можна стверджувати, що матеріали дисертаційної роботи пройшли широку апробацію.

Зауваження по дисертації

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, гідроокисних 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 гідроокисів, 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 гідроокисів. При цьому, в таблицях, тексті і підписах до рисунків, знову ж таки за замовчуванням, гідроокисні 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 неакуратно і містить багато технічних помилок і неточностей, наприклад: в Анотації при описі змісту Розділу 1 не згадується інформація про системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, 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.

Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи

Зроблені зауваження не змінюють загального позитивного враження від дисертаційної роботи. Вважаю, що дисертаційна робота Юшкевича С.В. «Фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ » є завершеною науковою працею, містить одержані автором нові наукові результати в галузі хімії, які в сукупності ефективно сприяють вирішенню завдання створення нових спеціальних оксидних матеріалів на основі РЗЕ.

Дисертаційна робота за обсягом виконаних досліджень, новизною та науковою значимістю отриманих результатів, їх рівнем повністю відповідає вимогам Наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12 січня 2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та вимогам, передбаченими пунктом 25 «Про внесення змін до деяких постанов Кабінету Міністрів України з питань підготовки та атестації здобувачів наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 19 травня 2023 року № 502, а її автор – Юшкевич Сергій Вікторович – заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія.

Проректор з наукової роботи,
управління розвитком та міжнародних
зв'язків Донбаської державної
машинобудівної академії,
доктор хімічних наук, професор



Михайло ТУРЧАНІН

Підпис д-ра хім. наук, проф. Михайла ТУРЧАНІНА засвідчую:

Ректор ДДМА



Віктор КОВАЛЬОВ