

ВІДГУК

офіційного опонента

академіка НАН України, доктора хімічних наук, професора

Білоуса Анатолія Григоровича завідувача відділом хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

на дисертаційну роботу Корніснко Оксани Анатоліївни «Фазові рівноваги в системах оксидів *d*-елементів IV групи та оксидів лантанодів» на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Актуальність обраної теми досліджень та зв'язок її з науковими програмами, планами і темами

Швидкий розвиток сучасної науки та технологій потребує створення нових матеріалів, властивості яких вищі за ті, які вже використовуються на сьогоднішній день.

Матеріали на основі оксидів цирконію та церію та лантанодів знайшли широке застосування у високотехнологічних галузях промисловості. В останні роки діоксид церію використовують в якості захисних покриттів, що поглинають УФ-випромінювання, як основний компонент поліруючих сумішей і абразивів, у сенсорних пристроях, що дозволяють визначити мінімальну кількість домішок у газових сумішах, електрохромних покриттях та ін. Високодисперсний діоксид церію та тверді розчини на його основі входять до складу трихмаршрутних каталізаторів, призначених для ефективного допалу вихлопних газів автомобілів, використовуються в реакціях селективного окислення при деїдрогенізації спиртів і т.д.

Останнім часом матеріали на основі фаз зі структурами типу пірохлору та перовськіту активно досліджуються у зв'язку з новими можливостями їх використання. Утворення зазначених фаз є характерним для подвійних та потрійних систем, що представлені в цій роботі. З технологічної точки зору необхідні знання про концентраційні та температурні інтервали існування зазначених сполук, що дає змогу визначити оптимальні умови синтезу та експлуатації зазначених матеріалів. Таким чином, дослідження фазових рівноваг у подвійних та потрійних системах на основі оксидів ZrO_2 , CeO_2 та лантанодів має як практичний, так і науковий інтерес.

Роботу було виконано у відділі функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках відомчих тем «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ, ZrO_2 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (2012–2014 рр. № держреєстрації 0112U002087), «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ, ZrO_2 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (2014–2016 рр., № держреєстрації

0114U002431), «Фазові рівноваги та діаграми стану систем на основі рідких земель як фізико-хімічна основа створення текстурованої кераміки багатофункціонального призначення» (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U000254); «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2020–2022 рр., № держреєстрації 0120U100220) та гранту молодим вченим «Фазові співвідношення в оксидних системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Eu}$) як основа для створення керамічних електролітів для оксидних паливних комірок» (2011–2012 рр., № держреєстрації 0111U007099), гранту Президента України для обдарованої молоді для реалізації проекту «Розробка функціональної кераміки на основі оксидів цирконію, церію та лантаноїдів» (розпорядження Президента України від 14 грудня 2012 р. № 218), проекту Українського науково-технологічного центру № Р513 «Фазові рівноваги в потрійних оксидних системах та вивчення оптично прозорих керамічних наноматеріалів» (2011–2014 р.); проекту МОН України «Нові керамічні матеріали для теплозахисних покриттів» (2015–2017 рр., № держреєстрації 0115U006618, 0116U005508); проекту Державного фонду фундаментальних досліджень «Вивчення термобаричної і концентраційної стабільності фаз зі структурою типу перовскиту в потрійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (де $\text{Ln} = \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3$) для створення анізотропних текстурованих матриць» (2016–2017 рр., № держреєстрації 0116U005508, 0117U003167); проекту МОН України М/120–2019 (Україна–Білорусія) «Синтез та спікання фаз зі структурою перовскиту на основі оксидів лантану та лютецію, легованих люмінофорами для оптично прозорої кераміки на їх основі» (2019–2020 рр., № держреєстрації 0119U102227, 0120U103922); проекту НАТО № G5769 «Лазерна кераміка для детекторів шкідливих речовин» (2020–2023 рр., № держреєстрації 68/1559).

Із урахуванням викладеного можна зробити висновок, що науковий напрямок дисертаційної роботи, є актуальним.

Наукова повизна дослідження й отриманих результатів

За допомогою методів РФА, петрографії, електронної мікроскопії та ЛРСА проведено комплексне дослідження фазових рівноваг у потрійних $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) та $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) та подвійних $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$), $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) системах. Побудовано фрагменти діаграм стану десяти потрійних систем. Представлено фрагменти п'яти та п'ять повних діаграм стану подвійних систем. Показано загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаноїда.

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

Вивчено фазові рівноваги у системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ в інтервалі 1500–600 °С, побудовано відповідні фрагменти діаграм стану та концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки.

Проведено систематичне дослідження фазових рівноваг та побудовано фрагменти 10 потрібних систем $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, та $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$. Показано, що стабільність фаз, що утворюються в досліджених системах, залежать від іонного радіуса Ln^{3+} .

Вивчено фазові рівноваги у системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$, при 1100, 1500 °C і побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану в усьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що утворення нових фаз не характерно для зазначених систем.

На основі встановлених закономірностей будови подвійних La_2O_3 (CeO_2 , ZrO_2)– Ln_2O_3 та потрібних діаграм стану систем $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ і $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ зроблено прогноз ізотермічних перерізів недосліджених діаграм стану систем рядів $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$, при 1500 °C і $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) при 1900, 1600, 1250 °C.

Загальна характеристика дисертаційної роботи

Дисертація складається з вступу, семи розділів, висновків, переліку використаної літератури з 287 найменувань. Робота викладена на 323 сторінках тексту, а також містить 163 рисунки, 59 таблиць та додаток.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і основні задачі дослідження, показано наукову новизну та практичну цінність роботи.

У першому розділі проведено аналіз даних літератури за темою дисертаційної роботи. Показані основні фізико-хімічні характеристики вихідних компонентів. Викладено літературні відомості про подвійні системи $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ і проаналізовано закономірності будови діаграм стану вказаних систем. Відмічено, що фазові рівноваги в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ надійно вивчені при високих температурах (> 1600 °C). Низькотемпературні дослідження (< 1600 °C) багато в чому суперечливі і неоднозначні, оскільки фазові рівноваги при низьких температурах досягаються вкрай повільно з причини низької взаємної дифузії іонів в оксидах. Діаграми стану систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) досліджені в температурному інтервалі 1500–600 °C, а системи $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) практично не вивчені. Система $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ вивчена достатньо надійно в широкому інтервалі температур в усьому інтервалі концентрацій. Фазові рівноваги в системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) досліджені при 1500 та 1100 °C, а системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) та $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$) практично не вивчені.

У другому розділі наведено вихідні реагенти, які використовувались для синтезу порошків із метою вивчення фазових рівноваг у вказаних потрібних та подвійних системах, методику приготування зразків та експериментальні методи дослідження.

У третьому розділі викладено результати дослідження фазових рівноваг і побудовано діаграми стану подвійних систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), при 600–1500 °C та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1100–2700 °C, а також $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) при 1500–1100 °C.

Встановлено, що для систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ зі зменшенням іонного радіуса лантаноїдів стабільними є кубічні тверді розчини типу флюориту (F) та C-модифікації оксидів лантаноїдів, що розділені між собою гетерогенною областю. З пониженням температури області гомогенності зазначених твердих розчинів звужуються у всіх досліджених системах. Утворення впорядкованих фаз при зазначених умовах експериментів для всіх систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ не спостерігалось. Для подвійних діаграм стану $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Y}$) характерна майже симетрична будова внаслідок близькості іонних радіусів вихідних компонентів.

З використанням даних, що наведені в літературі та одержаних результатів побудовано повні діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) в інтервалі 1000–2400 °C. Встановлено, що в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ лантан ізоморфно заміщає катіони РЗЕ в усіх низькотемпературних (A, B, C) модифікаціях оксидів лантаноїдів. Ширина областей твердих розчинів визначається співвідношенням іонних радіусів лантану та лантаноїдів. Область твердих розчинів A-типу тим ширша, чим ближчі розміри іонних радіусів La^{3+} і Ln^{3+} .

З використанням даних літератури та одержаних результатів побудовано повну діаграму стану системи $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі 900–2800 °C. Для цієї системи характерно утворення обмежених твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Визначено межі областей гомогенності твердих розчинів на основі тетрагональної (T) та кубічної (F) модифікацій ZrO_2 , а також кубічної C-модифікації Dy_2O_3 . Встановлено, що при зниженні температури області гомогенності твердих розчинів, що існують в системі, звужуються.

У четвертому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг у системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$), що представлені у вигляді ізотермічних перерізів при 1100 і 1500 °C. Встановлено, що у досліджених системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) утворюються тверді розчини на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів, а також фази зі структурою типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py) і фази $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ). У всіх досліджених системах тверді розчини зі структурою типу флюориту та їх гетерогенні суміші займають значну площу ізотермічних перерізів. Встановлено, що параметри елементарної комірки твердих розчинів типу флюориту змінюються лінійно зі зміною кількості легуючої домішки, що відповідає правилу Вегарда. Закономірності, що спостерігаються для параметрів елементарних комірок, базуються на конкуренції двох факторів, серед яких середній іонний радіус та відштовхування між однойменно зарядженими іонами в кристалічній ґратці в результаті заміщення. В представлених системах ряду $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ спостерігається аліовалентне і ізовалентне заміщення при досліджених температурах.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг потрійних систем ряду $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$), що

представлені у вигляді ізотермічних перерізів при температурах 1500 та 1250 °C.

У системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1500 та 1250°C нові фази не виявлено. Встановлено, що в цих системах утворюються області твердих розчинів різної протяжності на основі F- CeO_2 , A-, B-, C- модифікацій Ln_2O_3 і упорядкованої фази LaErO_3 (R) зі структурою типу перовськіту з ромбічним спотворенням. Із зменшенням іонного радіуса лантанію звужується область гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 від 75 до 85 мол. % CeO_2 вздовж сторони обмежуючих систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), що пов'язано з відмінностями у їхній будові. Найбільшу площу ізотермічного перерізу у всіх досліджених системах цього ряду займає трифазна область (A+B+F), за винятком системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$.

У шостому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг систем ряду $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), що представлені у вигляді ізотермічних перерізів при температурах 1600, 1500, 1250 та 1100°C.

Встановлено, що у досліджених системах $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) утворюються тверді розчини на основі кубічної (F) зі структурою типу флюориту модифікації ZrO_2 , моноклінної (B), кубічної (C), гексагональної (A) модифікацій Ln_2O_3 , тетрагональної (T) та моноклінної (M) модифікацій ZrO_2 та упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py). Утворення нових фаз при зазначених умовах експериментів для всіх систем ряду не спостерігалось. Встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} ускладнюється будова ізотермічних перерізів при всіх температурах дослідження, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів.

Наведено коротку характеристику будови діаграм стану ряду $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$. Встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} будова ізотермічних перерізів ускладнюється за рахунок поліморфізму вихідних компонентів, а також утворення впорядкованої фази зі структурою типу перовськіту LaLnO_3 та δ -фази для оксидів лантанію ітрієвої підгрупи. В той же час для систем, що належать до церієвої підгрупи, характерно утворення неперервного ряду твердих розчинів зі структурою типу пірохлору $\text{Zr}_2\text{Ln}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$), а для систем ряду ітрієвої підгрупи спостерігається обмежена розчинність Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$) в упорядкованій фазі типу пірохлору. Отже додавання іону меншого розміру ніж La^{3+} (0.114 нм) приводить до зменшення співвідношення $R = (r_A/r_B)$ в сторону критичного значення 1.2 і, відповідно, до зменшення вірогідності упорядкування фази типу пірохлору.

У сьомому розділі проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані про будову трикомпонентних систем ряду $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Yb}$), та $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Yb}$) і обмежуючих подвійних систем $\text{CeO}_2(\text{La}_2\text{O}_3)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$). Встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса лантанію в системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ область гомогенності кубічних твердих розчинів F- CeO_2 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 перовськіту LaLnO_3 .

На основі літературних джерел та закономірностей, отриманих у цьому дослідженні, було побудовано прогнози будови ізотермічних перерізів діаграм стану систем ряду $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ при 1900, 1600 та 1250 °C та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$) при 1500 °C. Закономірності будови ізотермічних перерізів базуються на концентраційній та температурній стійкості проміжних фаз зі структурою типу пірохлору (Py) і δ -фази, а також поліморфних модифікацій вихідних компонентів.

У висновках викладені найбільш важливі наукові і практичні результати, одержані в дисертаційному дослідженні.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність і новизна

Обґрунтованість наукових положень представлених у дисертаційній роботі Корнієнко О.А., висновків і рекомендацій полягає перш за все у комплексному підході до вирішення поставлених наукових задач, який включає використання комплексу фізико-хімічних методів аналізу при дослідженні фазових рівноваг в системах на основі оксидів цирконію, церію та лантанодів. Наукові положення та висновки дисертаційної роботи ґрунтуються на всебічному аналізі отриманих результатів, щодо будови діаграм стану подвійних та потрійних систем. Враховуючи вищевказане, обґрунтованість викладених в роботі положень не викликає сумніву.

Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях.

Матеріали дисертації достатньо повно викладені в 52 публікаціях. В тому числі 25 статей у фахових виданнях, з яких 5 статей у журналах 1-го квартилю, та 4 статей у журналах 3-го квартилю, а також у 27 тезах конференцій. Всі вимоги положень ДАК МОН України щодо наукових публікацій витримано. Зміст автореферату достатньо повно відображає зміст і результати дисертаційної роботи.

Зауваження до дисертації:

1. Назва дисертації не зовсім відповідає змісту. В дисертації досліджували фазові рівноваги в системах тільки з цирконієм, а не з усіма елементами IV групи, як вказується в назві дисертації.
2. На стр. 45 автор пише: «Для розвитку сучасної техніки необхідний пошук нових, надміцних матеріалів, а також покращення фізико-хімічних властивостей існуючих матеріалів».

З цим твердженням автора повністю погоджуюсь. Але складно із представлених в дисертації результатів сказати які із досліджуваних систем дозволять розробити нові матеріали з необхідними властивостями.

Відсутній аналіз які властивості уже досягнуті і як, виходячи з результатів дисертації, можна покращити ці властивості і за рахунок чого?

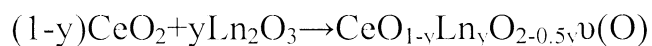
3. На стр.53 автор пише: «В роботі [201] показано, що матеріал $(\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ мають теплопровідність 1,48-1,69 Вт/м·К при 1000°C, що нижче, ніж для повністю стабілізованого 7мас% YSZ (3,0 при кімнатній температурі та 2,3 Вт/м·К при 700°C [201]».

Автор привела порівняння теплопровідності $(\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ при 1000 °C, в той час як для системи 7 мас % YSZ при 700 °C. З підвищенням температури теплопровідність зменшується. Це означає, що, можливо, теплопровідність обох систем при 1000 °C будуть близькими і ніякого покращення теплопровідності не буде. Крім того, матеріали $(\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ включають дорогі і дефіцитні рідкоземельні метали. Це робить його значно дорожчим ніж 7мас% YSZ. На кінець, матеріали на основі 7 мас% YSZ мають кращі механічні характеристики ніж $(\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. Тому погодитися, що система $(\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ має переваги перед 7мас% YSZ , як основа теплового бар'єрного покриття, складно.

4. Розділ 2 представлений не вдало. Інформацію в такому вигляді можна було і не давати.
5. На стр.74 автор пише: «Проявляються орієнтовано спрямовані світло сірі смуги із своєю структурою (C-Eu₂O₃) та більш дрібнозерниста темна фаза округлої форми (сферичні частки (F-CeO₂) (рис.3.3 д).
- Я не бачу на рис.3.3 д жодних дрібних зерен. Важко зрозуміти на основі яких даних автор робить такий висновок. Слід відмітити, що для отримання розмірів зерен з використанням електронної мікроскопії дослідження потрібно проводити на сколах керамічних зразків, або використовувати поліровку зразків з послідовним травленням поверхні.
6. На стр.102 автор пише: «По мірі збільшення концентрації іонів Yb³⁺ в ґратці CeO₂ параметри елементарної комірки твердих розчинів на основі F-CeO₂ зменшуються, оскільки збільшується концентрація кисневих вакансій і ґратка твердого розчину стискається).

Є ряд зауважень:

- а) Не відомо, чи виявлялося в якій степені окислення знаходиться церій до легування? Не виключено, що церій знаходиться в станах Ce⁴⁺ і Ce³⁺ одночасно. Це значно міняє ситуацію.
- б) Не зрозуміло, як автор виясняла наявність кисневих вакансій?
- в) Можливо, що введення Yb³⁺приводить не до виникнення кисневих вакансій, а веде до перерозподілу зарядів.
8. На сторінці 113 автор пише: «Математична модель твердого розчину на основі діоксиду церію, легованого оксидами можна написати наступним чином:



С зауваження:

- а) Це не має жодного відношення до «математичної моделі».
 - б) Запис не вірний з хімічної точки зору.
9. В дисертації зустрічаються підписи до рисунків і таблиць з використанням різних прифтів, що не бажано робити.
10. На стр. 140-142 автор пише «У результаті формується велика кількість пор, які локалізуються на границі зерен світлої фази С- Er_2O_3 та темно-сірих зерен впорядкованої фази R».
- Не зрозуміло, на основі яких експериментальних даних зроблено цей висновок?
11. В розділі 5 вивчалися фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$).
- Запитання: Чому були вибрані саме ці рідкоземельні елементи?
12. На стр. 236 автор пише «Іони Sm^{3+} та La^{3+} заміщують іони Ce^{4+} в вузлах ґратки зі структурою флюориту, а для збереження зарядової нейтральності кристалу компенсація зарядів іонів відбувається завдяки появі кисневих вакансій у вузлах іонів кисню».
- Не зрозуміло на яких даних робиться цей висновок. Якщо це літературні дані, то необхідно зробити відсилання, якщо це експериментальні дані автора, то де ці дані?
13. На стр. 240 автор пише «Утворення кубічних твердих розчинів F- CeO_2 легованого оксидами РЗЕ можна записати наступним чином:
- $$(1-y)\text{CeO}_2 + y\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CeO}_{1-y}\text{La}_y\text{O}_{2-0.5y}\text{v}(\text{O})$$
- $$\text{CeO}_{1-y}\text{La}_y\text{O}_{2-0.5y}\text{v}(\text{O}) + y\text{Sm}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ce}^{4+}_{1-y-x}\text{La}^{3+}_y\text{Sm}^{3+}_x\text{Ce}^{3+}_x\text{O}_{2-0.5y-0.5x}\text{v}(\text{O})_{0.5y-0.5x} + 3/4 \text{O}_2$$
- а) Не зрозуміло, на основі яких експериментальних даних це записано?
 - б) З хімічної точки зору запис має помилки. На жаль, в дисертації подібні дані зустрічаються.
14. На стр. 387 автор пише «...для утворення структури перовськіту потрібно виконання умов фактору толерантності t по Гольшмідту [72]
- $$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O)$$
- Це не всі стеричні вимоги до утворення структури перовськіту.
15. На стр. 403 автор пише «Отже на основі отриманих результатів що до будови діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ було визначено потенціальні склади для створення матеріалів теплозахисних покриттів та твердих електролітів для паливних комірок (рис. 7.14). Як вже зазначалось раніше оксид лантану у повітрі гідратує....., внаслідок чого відбувається руйнування зразків. Отже матеріали з великим вмістом La_2O_3 є не перспективними для використання у повітрі».
- Зауваження: Але такий висновок можна було зробити без досліджень.

Зауваження не міняють позитивного враження від дисертації: виконаний великий об'єм досліджень, отримані важливі наукові результати, багато

результатів були опубліковані в високореєтингових журналах.

Загальний висновок

Представлені в дисертаційній роботі нові науково підтверджені результати дозволяють зробити обґрунтований висновок, що вони, в сукупності, складають вагомий внесок в розвиток наукового напрямку «Фізико-хімічні основи технології формування неорганічних матеріалів дослідження фазових рівноваг, поверхневих та контактних явищ в багатокомпонентних оксидних системах» та є науковою основою для створення нових перспективних керамічних матеріалів конструкційного та функціонального призначення для енергетики, медицини, ядерної промисловості, термобар'єрних покриттів, паливних комірок та ін..

Дисертаційна робота оформлена належним чином. Автореферат дисертації адекватно відображає основний її зміст. Зміст публікацій відповідає змісту дисертаційної роботи.

У зв'язку з вищенаведеним вважаю, що дисертаційна робота Корнієнко О.А. «Фазові рівноваги в системах оксидів d -елементів IV групи та оксидів лантаноїдів» за актуальністю обраної теми, науковою новизною, за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою КМУ № 576 від 24.07. 2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановою 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., № 607 від 15.07.2020 р.), та всім вимогам Міністерства освіти і науки України щодо докторських дисертацій, а її автор, Корнієнко Оксана Анатолівна заслуговує присудження наукового ступеню доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент:

завідувач відділом хімії твердого тіла

Інституту загальної та неорганічної хімії

ім. В. І. Вернадського НАН України

академік НАН України,

доктор хімічних наук, професор



Білоус А. Г.

Підпис академіка НАН України А. Г. Білоуса засвідчую:

Вчений секретар Інституту загальної та неорганічної

хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,

кандидат хімічних наук

Л.С. Лисюк