

Відзив офіційного опонента

на дисертацію Корнієнко Оксани Анатоліївни «Фазові рівноваги в системах оксидів d-елементів IV групи та оксидів лантаноїдів», представленій на здобуття вченого ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми дисертації:

Сучасна техніка потребує створення новітніх матеріалів функціонального та конструкційного призначення з покращеними функціональними та експлуатаційними характеристиками. Загальні тенденції пошуку, розроблення та дослідження можливості практичного застосування подібних матеріалів полягають у переході від сполук з простою кристалічною будовою до складних, багатокатіонних сполук; від монофазних до композиційних матеріалів; від традиційних монокристалів до високощільних полікристалічних матеріалів, що володіють оптичною прозорістю, або до наноструктурованих матеріалів з принципово новими фізико-хімічними властивостями, які виникають, у тому числі, за рахунок розмірного ефекту.

Системи, що містять оксиди рідкісноземельних елементів, є основою широкого класу практично-значущих матеріалів для застосування у оптиці, квантовій електроніці, люмінесцентній та сцинтиляційній техніці, біомедицині, в якості каталізаторів, твердих електролітів для паливних комірок, теплозахисних покриттів тощо. Масштабні дослідження проведені в останні роки в галузі отримання, характеристики та використання матеріалів як функціонального, так і конструкційного призначення. Значний прогрес досягнуто в області створення прозорої кераміки на основі оксидів рідкісноземельних елементів, яка за сукупністю фізичних властивостей та експлуатаційних характеристик не поступається монокристалам аналогічного складу. Зокрема, кераміка YAG:Nd^{3+} для твердотільних квантових генераторів досягає потужності генерації в безперервному режимі більше 100 кВт. Це стало можливим не в останню чергу завдяки детальному

дослідженню фазових перетворень та термодинамічному моделюванню на основі перших принципів в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, що дозволило уточнити температурні діапазони існування рідких фаз та оптимізувати траєкторію спікання прозорої кераміки YAG:Nd^{3+} з домішкою SiO_2 . Суттєву увагу привертають тверді розчини на основі CeO_2 , що характеризуються високою іонною провідністю та відсутністю фазових переходів у широкому інтервалі температур. Вони перспективні для твердотільних електролітів, що працюють при помірних температурах, оскільки їх іонна провідність та чутливість до парціального тиску кисню набагато вищі, ніж у ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 (YSZ).

Розроблення вдосконалених матеріалів неможливе без детального вивчення фазових рівноваг у подвійних та потрійних системах. У той же час, питання фазової стабільності в складних системах на основі оксидів лантаноїдів та d-елементів IV групи, дослідження особливостей поліморфізму, утворення або розпаду твердих розчинів, впорядкованих фаз, уявлення щодо впливу електронної будови на характер фазових перетворень розглянуті недостатньо. Тому наукова проблема встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії в потрійних системах на основі оксидів лантаноїдів та d-елементів IV групи, визначення перспективних складів для створення нових матеріалів функціонального та конструкційного призначення є актуальною проблемою сучасної фізичної хімії.

Дисертація носить багатодисциплінарний характер – поєднує синтез неорганічних сполук і їх дослідження фізичними методами. Дослідження в роботі організовані систематично: від контрольованого синтезу вихідних складів в широкому діапазоні концентрації до вивчення взаємодії фаз у подвійних і потрійних системах. Все це свідчить про домінування в роботі ознак і принципів фізичної хімії і її можна кваліфікувати за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Новизна досліджень та отриманих результатів:

Дисертантом вперше одержано ряд нових важливих наукових результатів, а саме:

1. 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.
2. 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 $1500\text{--}600^\circ\text{C}$, побудовано відповідні фрагменти діаграм стану та концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки.
3. 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, залежить від іонного радіуса Ln^{3+} .
4. 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 $1100, 1500^\circ\text{C}$ і побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану в усьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що утворення нових фаз не характерно для зазначених систем.
5. На основі встановлених закономірностей будови подвійних $\text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ 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 $1900, 1600, 1250^\circ\text{C}$.

Дисертація містить вступ, 7 розділів, загальні висновки, перелік 287 використаних літературних джерел і 1 додаток. Загальний об'єм роботи – 462 стор., 163 рисунки і 59 таблиць.

У першому розділі наведено аналіз літературних даних щодо фізико-хімічних характеристик вихідних компонентів, закономірностей будови діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$. Зроблено висновок, що результати низькотемпературних досліджень зазначених діаграм стану є досить суперечливими, тому що фазові рівноваги при низьких температурах досягаються вкрай повільно через низьку дифузійну рухливість рідкісноземельних іонів. Відомості щодо фазових рівноваг у потрібних системах на момент постановки задачі були відсутніми.

Зауваження до розділу 1:

1. На мій погляд, у розділі 1 авторці варто було навести не тільки дані щодо актуальних діаграм стану систем, що вивчалися, але й конкретні приклади розробки нових матеріалів, які б використовували ці довідкові дані.
2. У літературному огляді відсутній критичний аналіз причин відмінностей у діаграмах стану, що побудовані різними авторами, а також діаграм, розрахованих за методом CALPHAD.
3. Розділ написано грамотною українською мовою, але зустрічаються деякі граматичні та лексичні помилки (наприклад, на стор. 45. 46).

В другому розділі наведено вихідні реагенти, що використовували для синтезу порошків для наступної побудови фазових діаграм, описано методики підготовки зразків та експериментальні методи досліджень (рентгенофазовий аналіз, петрографія, растрова електронна мікроскопія, локальний енергоспектральний аналіз). Використання сучасного інструментарію для виконання досліджень обумовлює достовірність отриманих результатів.

Зауваження до розділу 2:

1. Чим саме обумовлено невеликий тиск пресування порошків у таблетки 10 МПа та розмір таблеток (діаметр 5 мм, висота 4 мм). На мій погляд, за таких параметрів пресування важко досягти однорідної щільності та гомогенності пакування частинок в компактi, що позначиться на кількості міжчастинкових контактів та кінетиці хімічної взаємодії.
2. З тексту дисертації не зовсім зрозуміло, чому синтез вихідних зразків вели через проміжні сполуки (нітрати).
3. Таблиця 2.1 (стор. 61-65) не відображається повністю.

В третьому розділі наведено результати досліджень фазових рівноваг подвійних систем $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ в інтервалах температур 600-1500°C, 1100-1500°C, та 1100-2700°C, відповідно.

Встановлено, що для систем $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ зі зменшенням іонного радіусу лантанодів стабільними є тверді розчини зі структурою флюориту та кубічна

модифікація оксидів РЗЕ, що розділені гетерогенною областю. З пониженням температури області гомогенності зазначених твердих розчинів звужуються.

Показано, що із зменшенням іонного радіусу лантаноїду будова діаграми стану систем $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ускладнюється за рахунок утворення впорядкованої δ -фази.

Встановлено, що 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 LaLnO_3 . Зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} ускладнюється будова зазначених діаграм стану за рахунок збільшення стабільності кубічних твердих розчинів С-типу та утворення впорядкованої фази перовскиту LaLnO_3 .

Зауваження до розділу 3:

1. На фазових діаграмах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, побудованих авторкою, не спостерігається утворення фази зі структурою перовскиту, на відміну від літературних даних [66-68], що потребує пояснення.
2. Чи можлива принципова зміна виду діаграми стану, наприклад, $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, при зміні хімічного потенціалу середовища, в якому відбувається відпал зразків, або при переході до наностану?
3. При аналізі концентраційних меж існування твердих розчинів заміщення в системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ варто враховувати не тільки розмірний фактор, але й енергетичний фактор ізоморфізму.

В четвертому розділі досліджено фазові рівноваги в системах $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$).

Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) при 1100°C та 1500°C . Встановлено, що в системах утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та впорядкованої фази зі структурою пірохлору $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а також $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$. Показано, що в досліджених системах в рівновазі знаходяться переважно фази кубічної симетрії: твердих розчинів зі структурою флюориту, пірохлору та впорядкованої фази $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$, що є похідними від структури флюориту та полуторних оксидів лантаноїдів.

Зауваження до розділу 4:

1. З тексту дисертації незрозуміло, чому саме такі промені, ізоконцентрати та температури відпалу було обрано в експерименті?

В п'ятому розділі наведено результати досліджень фазових рівноваг в потрібних системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$).

Нові фази в системі не виявлено. Встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} ускладнюється будова ізотермічних перерізів при різних температурах дослідження, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів.

Зауваження до розділу 5:

1. З тексту дисертації незрозуміло, чи враховувалася наявність декількох типів катіонів в структурі твердих розчинів заміщення $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$, $\text{B-Ln}_2\text{O}_3$, можливість переважного заміщення, а також утворення різних типів дефектів, що компенсують надлишковий заряд, при аналізі параметрів решітки досліджених систем?

В шостому розділі наведено результати досліджень фазових рівноваг систем ряду $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$).

Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ при 1100°C , 1250°C , 1500°C та 1600°C . Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та пірохлору. Показано, що в досліджених системах у рівновазі знаходяться переважно фази кубічної симетрії: твердих розчинів зі структурою флюориту, упорядкованої фази зі структурою пірохлору, та полуторних оксидів лантаноїдів.

Встановлено, що в системах $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при температурі 1500°C утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою пірохлору.

Зауваження до розділу 6:

1. У загальних висновках по цій главі (висновок 1) фаза La_2O_3 помилково написана як LaO_2 .
2. Авторка помилково стверджує, що моноклінна ґратка $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$ є більш пухкою у порівнянні з кубічною $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ (стор. 345).

Насправді, В-Eu₂O₃ має на 7% менший питомий об'єм, ніж С-Eu₂O₃ (дивись, наприклад, Н. Yusa, Т. Tsuchiya, N. Sata, Y. Ohishi, Dense Ytria Phase Eclipsing the A-Type Sesquioxide Structure: High-Pressure Experiments and ab initio Calculations, Inorg. Chem. 49 (2010) 4478–4485). Те ж саме стосується аналізу процесів тріщиноутворення в системах, що містять La₂O₃ –потрібно розглядати зміну питомого об'єму (що приходить на формульну одиницю) в процесі фазового перетворення, а не об'єму кристалічної ґратки.

В сьомому розділі розглянуто закономірності будови подвійних та потрійних систем, розглянутих у попередніх розділах. Зроблено прогнози ізотермічних перерізів діаграм стану HfO₂-La₂O₃-Ln₂O₃.

На основі отриманих результатів щодо будови діаграм стану досліджених систем визначено потенційні склади для створення нових матеріалів функціонального та конструкційного призначення (каталізаторів, твердих електролітів для паливних комірок, теплозахисних покриттів).

У цій главі на основі узагальнення наукових результатів роботи, встановлених фізико-хімічних закономірностей будови в досліджених системах, стійкості фаз, а також прогнозування нових систем на основі лантанідів визначено хімічний склад матеріалів, що за сукупністю фізичних властивостей зможуть знайти практичне використання в новітніх приладах.

Перелічені науково-технічні результати дозволили авторці встановити загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в залежності від іонного радіуса лантанойда, а також розробити наукові основи створення нових перспективних керамічних матеріалів конструкційного та функціонального призначення для енергетики, медицини, ядерної промисловості, термобар'єрних покриттів, паливних комірок та ін.

Робота є завершеною науковою працею, яку виконано на високому науковому рівні з використанням сучасних методів дослідження: вона містить великий і надійний об'єм експериментальних результатів. Висловлені вище зауваження не зменшують загального позитивного враження від роботи. Результати дисертації опубліковано у 52 наукових роботах, з них 25 статей – у наукових фахових виданнях, з яких 5 статей за останні 2 роки у

журналах 1 квартілю, 27 робіт – у матеріалах конференцій. З 25 статей 5 опубліковано в найбільш престижному на теперішній час Journal of the European Ceramic Society (IF=4,495). Такий кількісний доробок можна вважати достатнім для рівня докторської дисертації.

Анотеза дисертації повністю відображає її зміст та містить основні наукові положення.

Вирішення наукової проблеми встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, прогнозування фазових рівноваг у невивчених системах і визначення перспективних складів для створення нових матеріалів конструкційного та функціонального призначення, оригінальність результатів, що отримані, науковий рівень проведених досліджень, актуальність теми, наукова та практична цінність дисертаційної роботи «Фазові рівноваги в системах оксидів d-елементів IV групи та оксидів лантаноїдів» повністю відповідають вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р. щодо докторських дисертацій, а її авторка Корнієнко Оксана Анатоліївна заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Доктор технічних наук, професор,
завідувач відділу кристалічних матеріалів
складних сполук Інституту монокристалів
НАН України

Явецький Р.П.

Підпис Явецького Р.П. засвідчую
Вчений секретар Інституту монокристалів
НАН України
кандидат фізико-математичних наук



Кулик К.М.