

ВІДГУК

Офіційного опонента

На дисертаційну роботу Юшкевича Сергія Вікторовича

«Фазові рівноваги у системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$ »

що подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

1. Актуальність теми дисертаційного дослідження.

Хімічна стабільність матеріалів на основі оксидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) дозволяє використовувати їх у різноманітних високоефективних перетворювачах енергії, наприклад таких як твердооксидні паливні елементи. Стекла леговані іонами РЗЕ (Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} та ін.) демонструють покращену ефективність екранування в радіаційних доменах. Матеріали на основі діоксиду церію легованого оксидами РЗЕ широко досліджуються науковцями всього світу, оскільки мають багатообіцяюче застосування у фотокаталізі та електрокаталітичному накопиченні та перетворенні енергії. Наноматеріали на основі діоксиду церію характеризуються оксидазоподібною активністю, що використовують при проведенні знешкодження речовин-забруднювачів. Зокрема, введення в забрудненні розчини діоксиду церію може сприяти швидкому окисненню органічних барвників і малих молекул у слабко-кислому середовищі без потреби введення в систему перекису водню. Ключова захисна роль наночастинок CeO_2 тісно пов'язана з їх здатністю поглинати шкідливе ультрафіолетове випромінювання, без розсіювання корисного видимого світла. Каталізатори на основі діоксиду церію допованого Ln_2O_3 проявляють кращі каталітичні властивості в порівнянні з диоксидом титану. Проміжні фази зі структурою типу перовскіту викликають великий практичний інтерес як у науковій спільноті, так і у фахівців промисловості. Завдяки високій йонній провідності та низькій енергії активації матеріали на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту $\text{LnLn}'\text{O}_3$ розглядаються як електроліти для електрохімічних пристроїв, твердооксидних паливних елементів, електролізерів, сенсорів, мембран для розділення водню та електрохімічних каталітичних реакторів.

Про актуальність цієї проблематики додатково свідчить відповідність виконаного дослідження напрямкам науково-дослідних робіт відділу 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. Оцінка змісту та завершеності дисертації.

Дисертаційна робота Юшкевича С. В. присвячена дослідженню фазових рівноваг в системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ і складається з анотації двома мовами, вступу, п'ятих розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та двох додатків. Вона викладена на 171 сторінці (з них – 167 сторінок основного тексту, 4 сторінок у додатках), містить 67 рисунків, 16 таблиць. Список використаних джерел нараховує 125 найменувань.

У **вступі** автор обґрунтував актуальність теми дослідження, сформулював мету роботи, визначив завдання, висвітлив наукову новизну та відповідність поставлених завдань рівню дисертації представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань хімічних наук. Обґрунтовано практичне значення одержаних результатів та представлено дані про їх апробацію, вказується особистий внесок здобувача. Також зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами та напрямкам науково-дослідних робіт відділу функціональної кераміки на основі рідких земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

У **першому розділі** представлені дані проведеного аналізу літературних джерел. Тут висвітлено дані про властивості оксидів рідкісноземельних елементів, діаграми стану квазібінарних систем $\text{CeO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) на основі яких утворені квазіпотрійні системи. Також у розділі представлені дані про окремі елементи діаграм стану квазіпотрійних систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$). Наведено інформацію про деякі кристалохімічні, фізико-хімічні параметри бінарних сполук, що утворюють відповідні квазіпотрійні системи. На основі аналізу літературних джерел приводиться обґрунтування вибору напрямку дослідження.

У **другому розділі** описано характеристики вихідних речовин, методи синтезу зразків та методики експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Синтез полікристалічних зразків проводили прямим однотемпературним методом у лабораторних муфельних печах. Дослідження поводитись на експериментальних установках із використанням методів рентгенофазового та мікроструктурного аналізів. Для визначення параметрів елементарних комірок використовували програму LATTIC користуючись методом найменших квадратів. Ідентифікацію фазового складу проводили за допомогою бази даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1999). Підготовку зразків для мікроструктурних досліджень проводили на шліфувально-полірувальному станку Buehler. Мікроструктури вивчали на скануючому електронному

мікроскопі SUPERPROBE-733 ("JEOL", Japan, Palo Alto, CA) у зворотно-відбитих електронах на шліфах відпалених зразків із напиленням шаром золота.

У **третьому розділі** містяться дані по дослідженню фазових рівноваг у квазіпотрійних системах 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). Наведено фрагменти діаграм стану двох систем та дві повні діаграми стану двох подвійних систем. Утворення нових фаз у всіх досліджених системах не відбувається. У 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 на їхній основі. 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 . Побудовано повні діаграми стану систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі 2400–1000 °C та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$. Для системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ з пониженням температури спостерігається звуження областей гомогенності всіх фаз, що утворюються, а для $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ з пониженням температури спостерігається розширення областей гомогенності твердих розчинів C та B -типу, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів. Встановлено, що тверді розчини на основі моноклінної B -модифікації Dy_2O утворюються при температурі ≤ 1800 °C. У подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ утворюються неперервні ряди твердих розчинів на основі: високотемпературної кубічної (X) та гексагональної (H) модифікацій оксидів РЗЕ, а також гексагональної $\text{A--Ln}_2\text{O}_3$.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження фазових рівноваг у споріднених до квазібінарних квазіпотрійних системах системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) за 1500 та 1100 °C та побудовано відповідні ізотермічні перерізи зазначених діаграм стану. 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: кубічної F--CeO_2 і $\text{C--Nd}_2\text{O}_3$ та гексагональної $\text{A--La}_2\text{O}_3$. Ізотермічний переріз характеризується наявністю трьох двофазних областей (A+F , A+C , F+C) та однієї трифазної області (A+C+F). 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 $\text{C--Ln}_2\text{O}_3$, гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікації Ln_2O_3 . Найбільш широку область гомогенності має кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F--CeO_2 . Зазначена область гомогенності вигнута в сторону граничної квазіподвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$. 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 ромбічною деформацією. 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. Виявлено, що зі зменшенням йонного радіусу Ln^{3+} звужуються області гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної модифікації A- Ln_2O_3 , кубічної C- Ln_2O_3 та кубічної F- CeO_2 .

У **п'ятому розділі** наведені закономірності будови квазіпотрійних $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$) систем, описано зміну фазового складу та принцип ускладнення будови систем в залежності від порядкового номера Ln^{3+} . Показано, 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. Це, напевно, пов'язано із зменшенням середнього йонного радіусу Ln^{3+} при заміщенні Ce^{4+} .

Висновки наведені після експериментальних розділів і обговорення закономірностей будови потрійних систем та відображають отримані результати проведених досліджень.

3. Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертаційного дослідження

Результати та висновки дисертації є **обґрунтованими**. Це зумовлено різносторонністю проведених експериментальних досліджень, а також вдало підібраними експериментальними методиками. У формулюванні основних результатів та висновків автор долучає відповідну кількісну та якісну фізичну інтерпретацію виявлених закономірностей. **Достовірність** результатів дисертації забезпечена використанням відповідних експериментальних методик і підходів, надійного експериментального обладнання, порівнянням даних автора з відповідними результатами інших науковців. Отримані результати є достатньо переконливими, науково обґрунтованими, а їхній аналіз проведений з урахуванням останніх даних фахової наукової літератури. Додатковим підтвердженням обґрунтованості та достовірності наукових результатів є посилання на наукові публікації автора та представлення отриманих результатів на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

4. Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в тому, що вперше:

– встановлено фазові ріновaги 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 $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$;
- 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 $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$;
- На основі встановлених закономірностей будови потрійних діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, а також з використанням літературних даних, щодо будови граничних подвійних систем, зроблено прогноз ізотермічних перерізів недосліджених діаграм стану систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) при 1500 °С;

5. Практична цінність отриманих результатів

Практичне значення одержаних результатів. Представлені результати 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 є довідниковими даними та можуть бути корисними для технологів при створенні нових керамічних матеріалів, а саме, теплозахисних покриттів та твердих електrolітів для паливних комірок, багатих на кисень фаз для антиоксидантів, селективних каталізаторів та фотокаталізаторів. Одержані результати можуть бути використані в якості навчального та довідкового матеріалу для кристалохімії, хімії, матеріалознавства та інших споріднених дисциплін.

6. Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Основні наукові результати дисертаційної роботи Юшкевича С. В. відображено у 17 друкованих працях: 5 статей у фахових виданнях, з яких одна стаття у журналі 1-го квартилю, одна стаття у журналі 2-го квартилю, 3 статті у журналах 4-го квартилю і 12 тез у збірниках конференцій.

Дисертаційна робота написана логічно, представлення результатів є високої якості, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, її зміст і оформлення відповідає існуючим вимогам.

7. Зауваження та побажання

1. У розділі “Огляд літератури” доцільно було привести окремий підрозділ із структурними особливостями кристалічних структур сполук досліджених систем, а літературні дані звести у відповідну таблицю. Наприклад, лише дані щодо параметрів кристалічної ґратки для La_2O_3 сильно відрізняються від $a=1.1414$ нм [JSSC 1999, 144, 68] до $a=1.0605$ нм [INOMAF, 1986, 22, 774]. Критична оцінка розбіжностей даних параметрів кристалічних структур більш повніше проілюструвала би як стан досліджень так і підходи автора до експерименту.
2. У розділі 1.1 (ст. 25) стверджується існування лише 5 поліморфних модифікацій оксидів лантаноїдів, позначених як А, В, С, Н і Х. Насправді оксидів є більше. Можливо тут йдеться про сесквіоксиди Ln_2O_3 ?
3. Поняття валентності і ступеня окиснення (розділ 1.1, ст. 25) автор подає однаково. Однак це два різні терміни. Валентність відображає кількість хімічних зв'язків і позначається римськими числами у дужках, а ступінь окиснення відображає умовний заряд йона і має позитивне чи негативне значення.
4. Автор вживає некоректне представлення хімічних формул (ст. 52) $(\text{La},\text{Nd})(\text{OH})_3$, $((\text{La},\text{Nd})\text{OOH})$, $(\text{La},\text{Nd})_2\text{O}_3$. У розділі йдеться не про змішані гідроксиди чи оксиди лантану та неодиму, а про окремі сполуки як лантану так і неодиму, тому їх слід розділяти окремими формулами наприклад оксид лантану та оксид неодиму.
5. У тексті дисертації стверджується, що фазові рівноваги досліджених систем були встановлені при певних температурах. Наприклад для системи $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ рівноваги встановлені при 1500°C . Однак за розділом 2.1 виготовлені зразки охолоджувались разом із пічкою. У такому випадку температура фазових рівноваг не була зафіксована, а був проведений лише синтез фаз при такій максимальній температурі. Із викладеного тексту незрозуміло яким чином фіксувалась рівноважна температура?
6. У розділі 3.3, рис. 3.9 представлені фазові рівноваги системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$. У тексті та у табл. 3.3 цього розділу приведені результати рентгенофазового аналізу досліджених зразків та уточнені параметри ґраток у яких виявлено лише гідроксид лантану $\text{La}(\text{OH})_3$, який кристалізується у структурному типі UCl_3 (ПГ $R\bar{6}_3/m$) іншому ніж оксид лантану - La_2O_3 (СТ La_2O_3 , ПГ $R\text{-}3m1$). У дослідженні оксиду лантану поліморфної модифікації А не виявлено. Яким чином тоді встановлена розчинність Dy_2O_3 у La_2O_3 та побудована відповідна діграма стану? Це стосується і інших систем у яких одним із компонентів є La_2O_3 .
7. В усіх представлених розрахунках параметрів елементарних комірок необхідно вказувати стандартні відхилення. Вони відображають як якість уточнення так і свідчать про стан самого зразка, його кристалічність. На рис. 3.17 ліва шкала позначена не правильно. Не потрібно вписувати для декількох розділених дифрактограм однакове позначення абсолютних

інтенсивностей, а підписати її лише загально як відносна інтенсивність, привівши кожну дифрактограму до одної шкали.

8. На дифрактограмах зображених на рис. 3.12 та 3.17 спостерігається дифузний пік при кутах $\sim 22^\circ 2\theta$. Цей пік однак фактично відсутній на дифрактограмах $80\%La_2O_3+20\%Ho_2O_3$ та $20\%La_2O_3+80\%Ho_2O_3$. Чим зумовлена поява цього піку або його відсутність?

9. Чим зумовлена зміна порядку представлення параметрів елементарної комірки R фази приведеної у табл. 4.5 по відношенню до прототипу, який кристалізується у ПГ $Pnma$.

10. Чому на мікроструктурі рисунку 4.25а у відбитих електронах сполука із більшим вмістом важчих РЗЕ ($LaYbO_3$) є темною, а сполука із меншим вмістом РЗЕ (CeO_2) є світлою за контрастом?

11. При формуванні списку використаних джерел не дотримано вимог одного формату або вимог Національного стандарту України ДСТУ 8302:2015.

12. а) потребують роз'яснення позначення зірочкою "*" використані у тексті та таблицях: A^* , $La_2O_3^*$ (ст. 81)

б) ст. 119. La^{4+} та Ho^{4+} потрібно виправити відповідно на La^{3+} та Ho^{3+}

в) на ст. 127 вказано, що La_2O_3 на повітрі гідратує. Чи правильно тут використаний термін "гідратує"?

г) ст. 128 та у інших місцях: "структура перовскіту із ромбічним викривленням". Замість терміну "викривлення" у кристалохімії вживається термін "деформація", що відображає зміну кристалічної ґратки в усіх напрямках при якій її вузли також змінюють свої положення.

8. Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності в представленому тексті дисертації і наукових публікаціях, які висвітлюють основні результати дослідження не виявлено.

9. Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам.

Аналіз дисертації та опублікованих праць дає підстави для висновку про те, що дослідження Юшкевича Сергія Вікторовича є завершеним, цілісним та самостійним, результати якого можуть бути використані технологіями при створенні нових керамічних матеріалів, теплозахисних покриттів, твердих електролітів для паливних комірок, багатих на кисень фаз для антиоксидантів, селективних каталізаторів та фотокаталізаторів. Результати дисертаційної роботи достатньо повно викладені в опублікованих працях. Вважаю, що дисертаційна робота Юшкевича Сергія Вікторовича на тему «Фазові рівноваги у системах $CeO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$, де $Ln = Nd, Dy, Ho, Yb$ » за актуальністю, змістом, рівнем наукової новизни, практичним значенням та характером висновків відповідає вимогам затвердженим наказом Міністерства освіти і науки

України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій» 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 на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук, старший дослідник,
провідний науковий співробітник кафедри
неорганічної хімії Львівського національного
університету імені Івана Франка

Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ

Підпис д. х. н. Володимира БАБІЖЕЦЬКОГО засвічую:

Учений секретар

Львівського національного університету
імені Івана Франка, к.ф.н., доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА