

ОТЗЫВ

официального оппонента к.х.н. Бедило Александра Федоровича
на диссертационную работу Масленникова Даниэля Владимировича
«Исследование факторов, определяющих морфологию и микроструктуру
продуктов реакции термического разложения $(Ce_{1-x}Gd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ ($x = 0, 0.1$)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа посвящена синтезу и росту кристаллов солей $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, исследованию их структуры, морфологических и структурных изменений, происходящих при их термическом разложении. В работе определены факторы, контролирующие морфологию и микроструктуру конечных продуктов реакции оксидов CeO_2 и $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ и разработана общая схема управления этими параметрами. Кроме того, в работе было проведено исследование физико-химических свойств полученных оксидов и материалов на их основе.

Актуальность темы.

Диоксид церия, а также материалы на его основе, широко используются в различных отраслях науки и современной промышленности. Диоксид церия обладает каталитическими свойствами, что используется в ряде практически важных технологий. Кроме того, данный оксид является хорошим УФ-фильтром, применяется в качестве полирующего материала, наночастицы CeO_2 могут использоваться в качестве биомиметика, поскольку способны эффективно связывать свободные радикалы в живом организме. Допированный оксид церия является кислородным проводником с высоким значением ионной проводимости. Благодаря этому свойству материалы на основе допированного оксида церия широко используются в качестве электролитов для топливных элементов. Для различных областей применения необходимы материалы на основе CeO_2 и его производных с различными структурными и текстурными характеристиками. Это делает актуальными и важными исследования, направленные на выявление факторов, определяющих данные характеристики. Целью работы являлась разработка способов управления морфологией и текстурными характеристиками оксидов CeO_2 и $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ при их синтезе методом термического разложения соответствующих оксалатных предшественников ($Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Ce_{1.8}Gd_{0.2}(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$).

В диссертационной работе был проведен полный цикл исследований от синтеза исходных оксалатных предшественников до получения конечных оксидных порошков. Были установлены структуры предшественников, промежуточных (некоторые продукты были получены впервые) и конечных продуктов термического разложения. На основе экспериментальных данных предложены механизмы структурных превращений при термическом разложении. Показана взаимосвязь между структурными превращениями и

наблюдаемыми изменениями морфологии. Проведен детальный анализ микроструктуры конечных продуктов реакции оксидов CeO_2 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, а также изучена эволюция микроструктуры при отжиге образцов. Определены факторы, контролирующие морфологию и микроструктуру оксидов церия, и разработана общая схема управления этими параметрами. Проведено исследование окислительной способности получаемого диоксида церия методом термопрограммируемого восстановления водородом. Была разработана методика получения газоплотного электролитического слоя для микротрубчатого ТОТЭ из получаемого порошка $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (10GDC). Методом электроискрового спекания из порошков 10GDC различной морфологии были приготовлены керамические образцы, электропроводность которых была измерена в широком диапазоне температур.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту. **Первая глава** диссертационной работы является литературным обзором по теме исследования. Во **второй главе** описаны использованные в работе методы исследования, реагенты и методики синтеза кристаллов предшественников. В **третьей главе** приведены результаты исследования характеристик кристаллов предшественника $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и процессов, происходящих при их дегидратации в различных условиях. В **четвертой главе** представлены результаты исследования окислительного термолиза дегидратированного оксалата церия на воздухе. В **пятой главе** представлены результаты исследования термического разложения смешанного предшественника $\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В **шестой главе** рассмотрены вопросы, касающиеся окислительной способности полученных образцов диоксида церия, возможности использования допированного диоксида церия в качестве компонента микротрубчатых твердооксидных топливных элементов, а также особенностей поведения полученных порошков при консолидации методом электроискрового спекания. **Заключение** содержит основные выводы по работе и перспективы дальнейшей разработки темы.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений

Работа имеет большой объем экспериментальных данных, выполнена на высоком уровне с использованием широкого круга современных методов исследования. Использованные методы вполне информативны для сформулированной цели работы. Отметим важные результаты, определяющие научную новизну данной диссертационной работы:

1. Впервые обнаружено влияние условий дегидратации $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на последовательность структурных превращений и морфологию образующегося продукта.

- Предложены механизмы структурных превращений при дегидратации в различных условиях. Определены факторы, контролирующие морфологию и микроструктуру оксидов $(Ce_{1-x}Gd_x)O_{2-\delta}$ ($x=0, 0.1$) при реакции термического разложения $(Ce_{1-x}Gd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ ($x=0, 0.1$). Разработана общая схема управления данными параметрами.
- Установлено, что условия дегидратации значительно влияют не только на морфологию продукта, но и на скорость процесса окислительного термолиза оксалата.
- Получен оксид церия в виде псевдоморфозы, состоящей из 5–6 нм частиц диоксида церия с удельной поверхностью около $140\text{ m}^2/\text{г}$ и 40%–ой пористостью. Исследована эволюция микроструктуры при отжиге образцов.
- На основе полученных экспериментальных фактов разработана общая схема контроля морфологии и микроструктуры оксидов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$) при термическом разложении оксалатных предшественников.
- Показано, что условия дегидратации при синтезе порошка $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (10GDC) термическим разложением оксалатного предшественника оказывают значительное влияние на плотность и кислородную проводимость керамики, получаемой методом электроискрового спекания (SPS).

Достоверность результатов, полученных диссертантом, обеспечивается использованием современных экспериментальных методов. Все защищаемые положения достаточно обоснованы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 30 печатных работах, включая 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в международные системы цитирования, 1 главу в монографии и 23 публикации в сборниках трудов российских и международных конференций. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработаны методики получения оксидов церия с различной морфологией и микроструктурой. Получаемые порошки могут использоваться для различных применений, прежде всего для катализа, поскольку получаемая удельная поверхность имеет высокое значение и достигает $140\text{ m}^2/\text{г}$. Практическая значимость работы также подтверждается тем, что была подана заявка на выдачу патента РФ на изобретение – методику получения пасты из синтезированного порошка 10GDC для создания газоплотного слоя твёрдого электролита толщиной 5–20 мкм для микротрубчатых твердооксидных топливных элементов (МТ ТОТЭ).

По работе имеются следующие замечания:

- В работе показано, что примерно 0,5 молекул воды остается в оксалате после стадии дегидратации. В то же время не обсуждается природа такого состояния воды с повышенной термической стабильностью. С чем она может быть связана? В частности, может ли она объясняться

химическим взаимодействием с образованием гидроксильных и гидрокарбонатных ионов?

2. На странице 62 диссертации показано, что плотность продукта дегидратации составила $3,1 \text{ г}/\text{см}^3$, и утверждается, что это соответствует почти 40% усадке образца при реакции. В то же время, проверить правильность этого утверждения затруднительно, так как не приводятся данные о плотности исходного материала.
3. На рисунке 62 диссертации приведена линейная кинетическая зависимость толщины слоя CeO_2 от времени окисления, выходящая не из нуля. К сожалению, причины такой зависимости в начальный период не обсуждаются и детально не изучались. С чем связана такая кинетическая зависимость, и что происходит с образцом на начальных этапах процесса окисления?
4. В разделе 6.1. утверждается, что окислительная способность образцов CeO_2 , прокаленных при температурах 300 и 500 °C, по отношению к водороду близка, несмотря на четырехкратную разницу в удельной поверхности. В то же время, автор не обсуждает спекание образцов в ходе реакции с водородом до 600 °C, которое с высокой вероятностью должно практически нивелировать исходную разницу в удельной поверхности образцов. Для исследования различий в окислительной способности этих образцов стоило ограничить реакцию низкими температурами (~ 350 °C), где, как видно из рисунка 79, имеются существенные различия между образцами.
5. Из текста диссертации не ясно, каким образом соотносится метод синтеза образца МТ ТОТЭ с различными способами приготовления образцов, детально исследованных в предыдущих главах.
6. Не все сокращения, использованные в тексте диссертации, приведены в списке сокращений.

Высказанные замечания ни в коей мере не влияют на положительную оценку диссертационной работы. Тема и содержание диссертации Масленникова Д.В. соответствуют паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела. Научная новизна, достоверность и практическая значимость основных результатов и выводов в целом не вызывают сомнений. Все защищаемые положения достаточно обоснованы и подтверждены публикациями. Достоверность результатов, полученных диссидентом, обеспечивается использованием современных экспериментальных методов. В целом, диссертационная работа по объему, актуальности, новизне и практической ценности полностью удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а ее автор Масленников Даниэль Владимирович достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник
лаборатории наноструктурированных сорбентов и катализаторов
ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»
кандидат химических наук по специальности
02.00.15 – Кинетика и катализ

Бедило Александр Федорович

Почтовый адрес:

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 5
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
Телефон: 8 (383) 326-9421
E-mail: bedilo@catalysis.ru

Подпись Бедило А.Ф. удостоверяю.

Ученый секретарь ИК СО РАН
кандидат химических наук

Казаков М.О.

3 ноября 2020 г.

