Отзыв

официального оппонента Каленского Александра Васильевича

на диссертацию 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)»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диоксид церия является широко используемым материалом в различных отраслях науки и промышленности. Уникальное свойство данного соединения менять степень окисления церия с +4 до +3 и обратно позволяет ему катализировать как процессы окисления, так и восстановления, что применяется для создания трехмаршрутных катализаторов на основе CeO2, ускоряющих процессы восстановления NO до азота, окисления монооксида углерода до CO2, а также догорание газообразных углеводородов. Поэтому 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) является актуальной научной и технической задачей. Решение задачи разработки общей схемы контроля морфологии и микроструктуры оксидов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (x = 0, 0.1) при термическом разложении оксалатных предшественников позволяет считать работу **актуальной**.

Цель диссертационного исследования Масленникова Д.В.: найти подходы для управления морфологией и текстурными характеристиками оксидов CeO_2, а также $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (10GDC) при их синтезе методом термического разложения соответствующих оксалатов – $(Ce_{1-x}Gd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (x = 0, 0.1).

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием целого комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования и современного оборудования, анализом и сопоставлением с литературными данными, полученных автором воспроизводимых и согласованных экспериментальных результатов.

Практическая значимость диссертационной работы определяется перспективой использования диоксида церия, в том числе с добавкой оксида гадолиния, в процессах катализа.

Диссертация **состоит из** введения, 6 глав, заключения, списка литературы из 126 наименований. Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 89 рисунков.

Автором сформулировано 4 защищаемых положения.

1. Условия дегидратации предшественников $(Ce_{1-x}Gd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (x = 0, 0.1) влияют на фазовый состав и морфологию образующихся продуктов. Проведение дегидратации в вакууме или на воздухе (при давлении паров воды менее 15 мм рт. ст.) приводит к образованию псевдоморфозы, при этом продукты реакции являются плохо окристаллизованными. Длительная дегидратация при повышенном давлении паров воды (100–140 °C, квазиравновесные условия) приводит к формированию кристаллических фаз нескольких промежуточных гидратов, при этом происходит диспергирование кристаллов на частицы менее 5 мкм. Впервые установлено существование гидратов состава $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ и $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$. Определена структура $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$.

Результаты, на которых основано первое защищаемое положение, изложены в третьей главе диссертации. Проведено уточнение кристаллической структуры и разработана методика синтеза кристаллов $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ различных размеров и габитуса (**вывод 1**). Изучена последовательность структурных превращений при дегидратации $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Показано образование фазы переменного состава с 2 слабо связанными молекулами воды («вакансионной структуры») на начальной стадии дегидратации, установлено существование гидратов с 4 и 6 молекулами воды (**вывод 2**). Комплексом взаимодополняющих методик показано влияние на фазовый состав и морфологию образующихся продуктов условий дегидратации. Так при дегидратации при давлении паров воды менее 15 мм рт. ст. и температуре от комнатной до 60 °C сохраняется форма исходных кристаллов и образуется плохо окристаллизованный продукт за время менее 1 часа (**вывод 3**). Длительная дегидратация при повышенном давлении паров воды в температурном интервале 100–140 °C (квазиравновесные условия) приводит к образованию кристаллической фазы $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ и диспергированию кристаллов предшественника на микронные частицы (**вывод 4**). При температуре выше 500 °C в квазиравновесных условиях конечный продукт реакции термического разложения диоксид церия образуется в виде псевдоморфозы, состоящей из частиц с размерами около 5–6 нм, связанных друг с другом прочными контактами и образующих пористый трёхмерный каркас. Поры занимают около 40 % объёма псевдоморфозы. Исследована эволюция микроструктуры при отжиге. Интенсивное укрупнение частиц, составляющих псевдоморфозу, и значительное уменьшение площади удельной поверхности происходит при температуре выше 500 °C. (**вывод 5**).

Первое защищаемое положение в целом представляется достоверным, если исключить из первого предложения слово «*предшественников*»:

«*Условия дегидратации $(Ce_{1-x}Gd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (x = 0, 0.1) влияют на фазовый состав и морфологию образующихся продуктов*».

2. В зависимости от условий проведения реакции при дегидратации $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ наблюдаются два различных варианта структурных превращений, характеризующихся различными деформациями и, соответственно, различным характером разрушения. При дегидратации в вакууме или на воздухе изменение структуры происходит в результате связывания координационных полиэдров соседних церий-оксалатных слоёв. При дегидратации в квазиравновесных условиях происходит сдвиговое структурное превращение, в результате которого структура церий-оксалатного слоя претерпевает значительные изменения.

Результаты, на которых основано второе защищаемое положение, изложены в третьей главе диссертации. На основании анализа структур 10- и 6-гидратов и закономерностей дегидратации $(Ce_{1-x}Gd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (x = 0, 0.1) в различных условиях предложены механизмы структурной перестройки при дегидратации.

Второе защищаемое положение представляется достоверным.

3. Морфология (форма и размер агломератов) оксидов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (x = 0, 0.1), образующихся при термическом разложении соответствующих оксалатных предшественников, определяется размером и габитусом кристаллов предшественника, а также условиями дегидратации (температура и давление паров воды). Микроструктура (размер наночастиц и пористость) определяется условиями последней стадии реакции (окислительный термолиз оксалата церия) и может контролируемо меняться в ходе последующего отжига. Разработана общая схема контроля морфологии и микроструктуры оксидов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (x = 0, 0.1) при термическом разложении оксалатных предшественников.

Данное защищаемое положение основано на результатах, представленных в четвертой и пятой главе диссертации. Автором показано, что на базе единственного предшественника, регулируя исходные размеры и форму его кристаллов, условия реакции и последующей термообработки, возможно получение агломератов частиц диоксида церия с заданными размерами, дисперсностью и пористостью (**выводы 5 и 6**).

Третье защищаемое положение представляется достоверным.

4. Определена окислительная способность порошков оксида церия CeO_2, плотность и электропроводность керамики, полученной методом SPS из порошков $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (10GDC), а также производительность микротрубчатого топливного элемента, полученного на основе синтезированного порошка 10GDC.

Четвертое защищаемое положение основано на результатах, представленных в шестой главе диссертации. Исследование окислительной способности порошков оксида церия, синтезированного при температуре 250 °C, а также отожжённых при 500 °C и 750 °C проведено методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ–H2). Полученные результаты согласуются с литературными данными при условии, что отжиг наночастиц приводит не только к укрупнению частиц и падению площади удельной поверхности, но и к изменению огранки нанокристаллов с увеличением доли граней с более высокой активностью в реакции окисления водорода. Порошок оксида церия, допированного 10 мол. % гадолиния (10GDC), был использован для создания микротрубчатых твердооксидных топливных элементов. Разработана методика получения пасты из синтезированного порошка 10GDC для создания газоплотного слоя твёрдого электролита толщиной 5–20 мкм методом dip-coating (покрытия погружением). Получены вольтамперные характеристики собранного топливного элемента, включающего анодную трубку (композитного материала NiO/10GDC), газоплотный электролитический слой из 10GDC и катодный слой из материала $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Mo_{0.05}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$/10GDC. Максимальная удельная мощность составила 200 мВт/см^2 при 650 °C, в качестве газа-восстановителя использовался чистый водород. Также предложен способ уменьшения температуры получения газоплотного электролитического слоя 10GDC за счёт введения литийсодержащих спекающих добавок в компоненты МТ ТОТЭ. В защищаемом положении говорится о «*производительности микротрубчатого топливного элемента*», больше упоминания этого термина в работе нет. Не проведено сравнения удельной мощности полученного топливного элемента с литературными данными.

Четвертое защищаемое положение является в целом, обоснованным, за исключением некорректного использования термина «*производительность топливного элемента*».

Замечания по работе:

1. Не сформулирована актуальность работы. В разделе «защищаемые положения» присутствуют неточности и опечатки: в первом защищаемом положении ошибочно включено слово «*предшественников*», в четвертом защищаемом положение некорректно использован термин «*производительность топливного элемента*».

2. На с. 79 написано: «Из данных оптической микроскопии была предсказана структура образующегося 6-гидрата оксалата». В тексте диссертации не описана процедура предсказания структуры из данных оптической микроскопии.

3. В работе отсутствует сравнение с литературными данными значения удельной мощности полученного топливного элемента (200 мВт/см^2) и оцененной на странице диссертации 96 величины коэффициента диффузии атомов церия (10^{-20} м^2/с).

4. Присутствуют неточности оформления, ошибки и опечатки: На с. 81 и с. 84 сбита нумерация разделов: вместо 3.3.1 и 3.3.2 должно быть 3.3.4 и 3.3.5, соответственно. На с. 102 вместо «Рисунок 681» должно быть «Рисунок 68», нет расшифровки δ. Рис 2. автореферата и соответствующие рисунки 24-26 и 52 диссертации оформлены различно.

Сделанные замечания имеют частный характер. Диссертация Масленникова Даниэля Владимировича содержит решение важной научной задачи: исследованы закономерности образования высокопористого оксида церия при разложении лабильных солей, позволяющие получить эффективные катализаторы окислительно-восстановительных реакций, применимые в топливных элементах. Результаты диссертации опубликованы в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ или приравненных к ним. Работа должным образом апробирована на международных и всероссийских конференциях. Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации. Диссертация удовлетворяет требованиям П. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020). Считаю, что Масленников Даниэль Владимирович достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

03 ноября 2020 года

А.В. Каленский

650000, Кемерово, ул. Красная, 6, Кемеровский государственный университет, kalenskyav@gmail.com, 89530609874.

Александр Васильевич Каленский – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела и химического материаловедения Кемеровского государственного университета.

Подпись Каленского А.В. заверяю
ученый секретарь Ученого совета КемГУ доцент, к.х.н. Е.А. Баннова