

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук

д.х.н., профессор

Дыбцев Д.Н.

«12» ноября 2020 года



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу **Масленникова Даниэля Владимировича** «**Исследование факторов, определяющих морфологию и микроструктуру продуктов реакции термического разложения $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.1$)**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Д. В. Масленникова посвящена исследованию процессов термического разложения солей $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Основной акцент делается на поиск факторов, влияющих на морфологические и текстурные характеристики образующихся продуктов. Конечными продуктами термического разложения являются нанокристаллические оксиды CeO_2 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ с большой удельной поверхностью, перспективные для создания функциональных материалов различного назначения. Материалы на основе оксида церия широко используются в современных технологиях, среди которых катализ как промышленных процессов, так и процессов, протекающих в живом организме, создание УФ-фильтров и полирующих материалов, создание компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и др. Для различных областей применения необходимы материалы на основе CeO_2 и его производных с различной морфологией и микроструктурой. Это подчеркивает **актуальность темы исследований**, направленной на выявление факторов, определяющих данные характеристики.

Цель диссертационной работы, сформулированная автором, заключается в поиске подходов для управления морфологией и текстурными характеристиками оксидов CeO_2 , а также $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (10GDC) при их синтезе методом термического разложения соответствующих оксалатных предшественников. Для достижения цели диссертационной работы автором был сформулирован ряд **фундаментальных задач**, среди которых изучение последовательности химических, структурных и морфологических изменений,

происходящих при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, разработка общей схемы контроля морфологии и микроструктуры оксидов, образующихся при их термическом разложении, а также исследование физико-химических свойств этих оксидов.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа хорошо структурирована и состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, а также списка литературы. Работа представлена на 140 страницах, содержит 89 рисунков, 13 таблиц. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Введение включает обоснование актуальности работы, цель и задачи исследования, в нем отражены новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также степень достоверности полученных результатов. Кроме того, приведены общие сведения по диссертационной работе, положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора.

Глава 1 представляет собой литературный обзор по теме диссертации и состоит из пяти разделов, в которых обобщаются данные по структуре и свойствам исследуемых соединений, (как оксалатных предшественников, так и конечного продукта – оксида церия), освещаются особенности классического препаративного метода химии твердого тела – метода термического разложения предшественников. Кроме того, в литературном обзоре подробно описаны известные литературные данные по термическому разложению разложения оксалатных предшественников, показаны возможности управления морфологией конечного оксида при термическом разложении декагидрата оксалата церия (III).

Глава 2 диссертации содержит описание экспериментальной части работы. В ней представлены реактивы, материалы и методы, используемые в работе, и подробно описаны методики проведенных экспериментов.

В **Главе 3** приведены результаты исследований структурных и морфологических характеристик кристаллов $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а также процессов, происходящих в ходе их дегидратации в различных условиях. На основании полученных результатов предлагаются механизмы перестройки структуры при дегидратации в условиях быстрого и медленного отвода воды от образца.

В **Главе 4** представлены результаты исследования процесса окислительного термолиза дегидратированного оксалата церия на воздухе. В данной главе представлены микроскопические исследования, среди которых *in situ* оптическое наблюдение процесса, исследование конечного оксида с помощью сканирующей и просвечивающей электронной

микроскопии. Кроме того, проведено исследование оксидов, синтезированных при различных условиях, методами порошковой дифрактометрии, малоуглового рентгеновского рассеяния, адсорбционными методами. В последнем разделе главы приведено исследование движения фронта реакции окислительного термолиза и выдвинуты предположения о механизме протекания данной реакции.

Глава 5 посвящена исследованию процессов, происходящих при термическом разложении смешанного оксалата $\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, в данной главе проведено исследование морфологии и микроструктуры смешанных оксидов, образующихся при термическом разложении в различных условиях. В последнем разделе главы приведена схема управления морфологией оксидов CeO_2 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ при термическом разложении соответствующих оксалатных предшественников, обобщающая результаты, представленные в главах 3-5.

В **Главе 6** 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 (SPS).

Заключение содержит основные выводы по работе и перспективы дальнейшей разработки темы.

Оценка научной новизны. В качестве новых научных результатов, достигнутых Д.В. Масленниковым, можно выделить следующее:

1. Впервые обнаружено влияние условий дегидратации $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) на последовательность структурных превращений при дегидратации. Предложены механизмы происходящих структурных изменений.

2. Впервые показана взаимосвязь между структурными превращениями при дегидратации $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и наблюдаемыми морфологическими изменениями.

3. Разработана общая схема управления микроструктурой и морфологией оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$) при реакции термического разложения оксалатных предшественников.

4. В работе показано, что конечный продукт реакции термического разложения – CeO_2 образуется в виде псевдоморфозы, состоящей из частиц с размерами около 5–6 нм. В псевдоморфозе наночастицы связаны друг с другом прочными контактами и образуют пористый трёхмерный каркас. Поры занимают около 40 % объёма псевдоморфозы. Исследована эволюция микроструктуры при отжиге образцов.

Практическая значимость результатов работы определяется тем, что автором получены результаты, позволяющие установить взаимосвязь между условиями термического разложения $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.1$) и структурными и морфологическими изменениями в ходе реакции. В работе получена псевдоморфоза, состоящая из наночастиц диоксида церия с удельной поверхностью $130-150 \text{ м}^2/\text{г}$ и пористостью, равной 40 %. Материал с данными характеристиками обладает перспективными свойствами. Контролируемый отжиг псевдоморфозы позволяет варьировать размер ее структурных элементов (кристаллитов и пор). Установлено, что, регулируя исходные размеры и форму кристаллов предшественника, условия реакции и последующей термообработки, можно получать агрегаты частиц диоксида церия с заданными размерами, дисперсностью и пористостью. Разработанные подходы для контроля морфологии и структуры продуктов реакции могут быть использованы для других изоструктурных оксалатных предшественников. Полученный в работе оксид церия может использоваться в качестве катализатора и носителя для катализаторов. Оксид церия, допированный гадолинием, перспективен в качестве твёрдого электролита для твердооксидных топливных элементов. Автором разработана методика получения пасты из синтезированного порошка допированного оксида для создания газоплотного слоя твёрдого электролита и подана заявка на выдачу патента РФ на изобретение.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается внутренней согласованностью данных, полученных с применением широкого спектра современных независимых методов. По материалам диссертации опубликовано 30 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых изданиях, входящих в базу данных Web of Science, 1 глава в монографии и 23 тезиса докладов на российских и международных конференциях. Подана 1 заявка на выдачу патента РФ на изобретение. Основные результаты работы прошли апробацию на многочисленных российских и международных конференциях и представлены в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК.

Представленный автором материал диссертационного исследования достаточен по объему, хорошо изложен, четко и полно проиллюстрирован. Изложенные в диссертации результаты, полученные Масленниковым Д. В., имеют существенное значение для понимания процессов, происходящих при термическом разложении оксалатных предшественников практически важных оксидов CeO_2 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ и демонстрируют **научную новизну и оригинальность**.

В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями, относящимися к таким областям специальности 02.00.21 химия твердого тела, как

разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов, разработка новых видов и типов твердофазных соединений и материалов, изучение твердофазных химических реакций и активирования твердофазных реагентов, установление закономерности «состав-структура-свойство» для твердофазных материалов, изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Рекомендации по использованию результатов работы.

Представленные результаты рекомендуются к использованию в отраслевых, высших учебных учреждениях, научно-исследовательских центрах и на предприятиях, деятельность которых связана с тематикой синтеза оксидов с контролируемой морфологией и текстурными характеристиками, среди которых: МГУ им. М.В. Ломоносова, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН и др.

По представленной диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**, имеющие уточняющий характер и не затрагивающие основных результатов и выводов диссертации.

С. 5. Несогласованное предложение. «В целом ряде научных работ было показано, что при введении диоксида церия в состав катализаторов очистки выхлопных газов как в качестве промотирующей добавки [2, 3], так и в качестве носителя [4–6] значительно улучшало их характеристики.»

С. 6. Не очень удачный термин «мелкие частицы» требует детализации. О каких размерах идет речь? «Термическое разложение твердых веществ - один из традиционных методов preparativeной химии твердого тела для получения мелких частиц.»

С.16. Союз «и» на английском языке «включая HO•, NO• and ONOO- и др. [18].»

С.29 и далее. Отсутствуют запятые в нумерации рисунков в тексте «(рис. 12аб)».

Рис.14, 22, 23, 28, 37, 48, 50, 51, 60. Отсутствует размерность $^\circ$ угла 2 theta.

С. 102. «Рисунок 681.» Должно быть 68.

С. 110. «Для порошков было 10GDC-псевдо и 10GDC-КР было». Слово «было» лишнее.

С. 112. и Рисунок 78. «Общая схема морфологических изменений при термическом разложении 10-гидрата оксалата церия представлена на рис. 78.» Необходимо добавить: допированного гадолинием.

С. 126. Десятичный символ сменился на запятую.

При чтении рецензируемой работы возникли также следующие **вопросы и замечания**:

С. 23. «Оксалат-ион в данной структуре является бидентатным лигандом, соответственно каждый оксалат координирует два катиона церия.» Более правильно в данном случае называть оксалат-ион тетрадентатным мостиковым лигандом координирующимся к двум катионам церия.

С. 28. «Рисунок 11. Зависимость температур начала и максимальной скорости термического разложения $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ от радиуса Ln^{3+} ($1, 2 - x = 6; 1', 2' - x = 10$) [68].» Указанные зависимости характеризуют все-таки безводные оксалаты РЗЭ? Ранее в тексте автор приводит данные, что вся вода удаляется до температуры порядка 250 °С. И далее в тексте речь идет о разложении безводных оксалатов.

С. 59. Подтверждено ли другими методами присутствие примерно 0,5 молекулы воды, которые выделяются в ходе процесса окислительного термолиза оксалата церия на последней ступени или это связано с инструментальными особенностями метода?

С. 60. Подтверждается ли образование Ce_2O_3 при термолизе в инертной атмосфере методом РФА?

С. 60. Изменение соотношения в потоках CO и CO_2 , связанное с реакцией Будуара: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, требует дополнительных подтверждений. Характер газовыделения в данном случае определяется в большей степени процессом термического разложения оксалата церия.

С. 87. Образование полиморфных модификаций 6-гидрата никак не обсуждается в тексте, однако представлено как основная причина влияния условий дегидратации на морфологию продукта реакции.

С. 90. Судя по данным рис. 57 параметр решетки составляет 0.5422 нм. «Полученные нами данные о размере частиц (5 нм) и параметре решётки (0.5427 нм) конечного продукта согласуются с приведенным графиком (значения размера частиц и параметра решётки полученного в работе оксида церия выделены на графике оранжевой пунктирной линией).»

С. 128. «Наблюдалась также разница между энергиями активации, рассчитанными по построенным зависимостям». Не совсем понятно об энергии активации какого процесса идет речь.

Указанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не снижают общего благоприятного впечатления от работы.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Масленникова Д.В. «Исследование факторов, определяющих морфологию и микроструктуру продуктов реакции термического разложения $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.1$)» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 01 октября 2018 г. и другим требованиям ВАК. Представленные в работе научные результаты имеют высокую значимость для развития химии твердого тела, а её автор Масленников Даниэль Владимирович достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Отзыв составлен кандидатом химических наук П.Е. Плюсниным. Отзыв ведущей организации на диссертацию и автореферат рассмотрен и одобрен на научном семинаре лаборатории химии редких платиновых металлов ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, протокол № 4 от 9 ноября 2020 г.

Заведующий лабораторией химии редких платиновых металлов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, профессор,
e-mail: korenov@niic.nsc.ru, тел. +7-913-4852144

 Коренев Сергей Васильевич

Старший научный сотрудник лаборатории химии редких платиновых металлов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Кандидат химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия,
e-mail: plus@niic.nsc.ru, тел. +7-913-9103057

 Плюснин Павел Евгеньевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

Подпись Коренева С.В. и Плюснина П.Е. заверяю.
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
Доктор химических наук



7



Герас'ко О.А.