

На правах рукописи



Масленников Даниэль Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ
МОРФОЛОГИЮ И МИКРОСТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.1$)**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель: **Матвиенко Александр Анатольевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Официальные оппоненты: **Каленский Александр Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела и химического материаловедения ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово

Бедило Александр Фёдорович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории наноструктурированных катализаторов и сорбентов ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится 2 декабря 2020 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «__» октября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и разработанность темы исследования

На сегодняшний день диоксид церия является широко используемым материалом в различных отраслях науки и промышленности. Уникальное свойство данного соединения легко менять степень окисления церия с +4 до +3 и обратно позволяет ему катализировать как процессы окисления, так и восстановления, что применяется, в частности, в автомобильных двигателях. Катализаторы на основе CeO_2 выступают в качестве трехмаршрутных катализаторов, ускоряя одновременно процессы восстановления NO до азота, окисления монооксида углерода до CO_2 , а также догорание газообразных углеводородов. Кроме того, CeO_2 применяется в качестве катализатора и подложек для катализаторов в реакциях селективного окисления и дегидрогенизации. Диоксид церия, допированный металлами со степенью окисления ниже +4 (например, Sm^{3+} , Gd^{3+}), является хорошим кислородным проводником, используемым в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах. В последние годы опубликовано большое количество работ, в которых исследуются антиоксидантные свойства данного соединения. Показано, что наночастицы диоксида церия способны эффективно связывать различные типы свободных радикалов в организме.

В различных областях практического применения диоксида церия требуются различные текстурные характеристики данного продукта. Поэтому используются различные методы получения наночастиц CeO_2 , наиболее распространенными среди которых являются жидкофазные методы синтеза диоксида церия в водных и неводных средах, в первую очередь непосредственное осаждение гидратированного диоксида церия из растворов солей церия при добавлении сильных оснований, гомогенный гидролиз, синтез в микроэмульсиях и обратных мицеллах и другие.

В данной работе для синтеза наноразмерного диоксида церия применялся метод термического разложения предшественника – 10-гидрата оксалата церия. Продукт термического разложения, как правило, образуется в виде пористого компактного образования, сохраняющего форму исходной частицы предшественника. Поскольку форма частиц предшественника остаётся неизменной, то в топочимической литературе такую макроструктуру продукта реакции называют псевдоморфозой. В псевдоморфозе нанометровые частицы продукта реакции связаны друг с другом прочными контактами и образуют пористый трёхмерный каркас – 3D наноструктуру. Как правило, объём пустоты (пор) соизмерим или даже превышает объём твёрдого вещества. Таким образом, конечный продукт представляет собой пористый гранулят наночастиц, который может быть интересен для использования в различных приложениях, в первую очередь, в катализе.

В последние годы появилось множество публикаций, в которых авторы используют данную особенность метода для получения оксидов металлов заданной морфологии. В этих работах оксид наследует самую разнообразную форму предшественника: кубики, иголки, стержни, пластинки и др. В большинстве работ авторы наблюдают образование псевдоморфоз, исследуют характеристики конечного продукта, однако имеется мало работ, где бы исследовались механизмы образования этой пористой структуры, влияние стадийности и условий реакции на текстурные характеристики получаемых продуктов.

Цель настоящей работы — найти подходы 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 – $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Для достижения данной цели был сформулирован ряд задач:

1. Изучить последовательность химических, структурных и морфологических изменений, происходящих при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

2. Исследовать влияние стадийности и условий реакции на дисперсность и микроструктуру продукта реакции. Определить факторы, контролирующие размер частиц и пористость продукта реакции.

3. По аналогии исследовать термическое разложение смешанного оксалата $\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

4. Разработать общую схему контроля морфологии и микроструктуры оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$) при термическом разложении оксалатных предшественников.

5. Исследовать физико-химические свойства оксидов, получаемых термическим разложением выбранных предшественников.

Научная новизна

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. Показано, что 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 °С, квазиравновесные условия) приводит к формированию кристаллических фаз промежуточных гидратов, при этом происходит разрушение кристалла на частицы менее 5 мкм. Предложены механизмы структурных превращений при дегидратации в различных условиях. В первом случае рентгеноаморфный продукт образуется из-за неупорядоченного связывания координационных полиэдров церия из соседних церий-оксалатных слоёв. В случае медленного отвода воды от образца происходит сдвиговое структурное превращение, в результате которого

структура церий-оксалатного слоя претерпевает существенные изменения. Структурное превращение вызывает значительные деформации и напряжения, релаксация которых приводит к диспергированию исходных кристаллов. Таким образом, в зависимости от условий проведения реакции при дегидратации оксалата церия наблюдается два различных варианта структурных превращений. Эти превращения характеризуются различными деформациями и, соответственно, различным характером разрушения.

2. В работе определены факторы, контролирующие морфологию и микроструктуру оксидов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$), полученных при реакции термического разложения оксалатных предшественников, и разработана общая схема управления этими параметрами. Конечный продукт реакции – это компактные агломераты наночастиц диоксида церия, соединенных перешейками и разделенных порами. Морфология агломератов задаётся на стадии дегидратации и определяется размером и габитусом кристаллов предшественника, а также условиями дегидратации (температура и давление паров воды). Микроструктура диоксида церия (размер наночастиц и пористость) определяется условиями последней стадии реакции (окислительный термолиз оксалата церия). В данной работе удалось получить псевдоморфозу, состоящую из 5–6 нм частиц диоксида церия с удельной площадью поверхности около $140 \text{ м}^2/\text{г}$ и 40%-ой пористостью. Это рекордные значения для диоксида церия, полученного термическим разложением. Контролируемый отжиг псевдоморфозы позволяет укрупнять микроструктуру до необходимых размеров. Таким образом, регулируя исходные размеры и форму кристаллов предшественника, условия реакции и последующей термообработки можно получать агломераты частиц диоксида церия с заданными размерами, дисперсностью и пористостью.

Теоретическая и практическая значимость работы

При выполнении настоящей диссертационной работы получены результаты, которые помогают установить взаимосвязь между условиями термического разложения $(Ce_{1-x}Gd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ ($x = 0, 0.1$) и наблюдаемыми структурными и морфологическими изменениями в ходе реакции. Используемые подходы контроля морфологии и структуры продуктов реакции могут быть применены для других изоструктурных оксалатных предшественников. Полученный в данной работе оксид церия может использоваться в качестве катализатора и носителя для катализаторов, поскольку имеет высокое значение площади удельной поверхности – $130\text{--}150 \text{ м}^2/\text{г}$. Оксид церия, допированный гадолинием, может использоваться в качестве твёрдого электролита для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), поскольку имеет высокое значение ионной проводимости по кислороду. Разработана методика получения пасты из синтезированного порошка 10GDC для создания газоплотного слоя твёрдого электролита

толщиной 5–20 мкм для микротрубчатых твердооксидных топливных элементов (МТ ТОТЭ). Подана заявка на выдачу патента РФ на изобретение.

Методология и методы исследования

Исследование включало в себя следующие этапы:

1. Получение исходных кристаллов предшественников $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.1$) медленным добавлением исходных реагентов, а также перекристаллизацией из насыщенных растворов при различных значениях pH ростовой среды. Исследование влияния кислотности раствора на размер и габитус получаемых кристаллов проводилось с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Структура предшественника определялась с помощью метода рентгеноструктурного анализа (РСА).

2. Дегидратация полученных кристаллов в различных условиях: в вакууме, на воздухе и при повышенном давлении паров воды. Исследование влияния условий дегидратации, габитуса и толщины исходных кристаллов на морфологию продуктов дегидратации проводилось с помощью *in situ* оптической микроскопии при нагревании и СЭМ. Исследование влияния условий дегидратации на структуру продуктов дегидратации проводилось методами качественного и количественного рентгенофазового анализа с уточнением структуры по методу Ритвельда, а также методом поляризованной КР-спектроскопии.

3. Окислительный термолиз продукта дегидратации и последующий отжиг конечных продуктов при различных условиях. Исследование морфологии и микроструктуры проводилось методами СЭМ, ПЭМ, МУРР и адсорбционными методами. Каталитическая активность оксидов исследовалась методом термопрограммируемого восстановления водородом.

4. Получение кислород-проводящих материалов на основе полученного оксида $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (10GDC) проводилось методом электроискрового спекания (SPS). Исследована температурная зависимость ионной проводимости полученной керамики. Получены пасты на основе синтезированного 10GDC для создания микротрубчатого топливного элемента (МТ ТОТЭ) с помощью методов фазовой инверсии и метода покрытия погружением (*dip coating*). Получены вольтамперные характеристики собранного МТ ТОТЭ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия дегидратации предшественников $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.1$) 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 °С, 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 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Определена структура $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. В зависимости от условий проведения реакции при дегидратации $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 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.

3. Морфология (форма и размер агломератов) оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$), 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 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$) при термическом разложении оксалатных предшественников.

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

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием целого комплекса современных физико-химических методов исследования. Для проведения экспериментов использовалось современное оборудование, что позволило получить воспроизводимые и согласованные между собой экспериментальные данные.

Апробация результатов

Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: Всероссийских конференциях с международным участием "Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов" (Новосибирск, 2015, 2019); Japan-Russia Joint Seminar «Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure» (Сендай, Япония, 2016); VIII Национальной кристаллохимической

конференции (Суздаль, 2016); Российско–Японской конференции "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016" (Новосибирск, 2016); VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО-2016 (Москва, 2016); III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции "Химические технологии функциональных материалов" (Новосибирск, 2017); 10th Annual International Workshop on Advanced Materials (Рас-Аль-Хайма, ОАЭ, 2018); Russia-Japan Joint Seminar «Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling" (Новосибирск, 2018), Twenty-first YUCOMAT 2019 & Eleventh WRTCS (Херцег-Нови, Черногория, 2019).

Работа была выполнена в рамках госзадания Института твёрдого тела и механохимии СО РАН, проект «Синтез нанокompозитных материалов и гетероструктур для ионики» (номер государственной регистрации АААА-А17-117030310281-3). На различных этапах работа была поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-8390.2016.3 (2016-2017 гг.), грантом РФФИ р_мол_а № 17-48-543264 «Разработка научных основ и создание микротрубчатых твердооксидных топливных элементов для генерации электроэнергии» (2017 г.), гранта для прохождения стажировки в Институте исследования материалов Университета Тохоку (Япония), тема научного проекта «Investigation of the effect of green GDC (Gd-doped ceria) powder morphology on the properties of the ceramics sintered using different techniques» (2019 г.).

Публикации по теме диссертации

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.

Личный вклад автора

Подготовка и проведение большей части экспериментов проводилось лично автором, либо при его непосредственном участии. Обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных, а также написание статей по теме диссертации, проводились совместно с соавторами.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа представлена на 140 страницах, содержит 13 таблиц и 89 рисунков. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, перечня используемых сокращений, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, поставлены цель и задачи работы, сформулированы положения, выносимые на защиту; отражены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Глава разбита на разделы «Оксид церия, строение, свойства и применение», «Псевдоморфозы как продукты реакции термического разложения твёрдых веществ», «Особенности строения и термического разложения $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ », «Управление морфологией оксида церия при термическом разложении 10-гидрата оксалата церия (III)» и «Механизмы образования псевдоморфозы при реакциях термического разложения».

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены используемые в работе методы исследования образцов, используемые реактивы и методики синтеза кристаллов предшественников. Подробно описаны проведенные эксперименты по термическому разложению предшественников и исследованию физико-химических свойств получаемых оксидов и материалов на их основе.

Часть работы, в которой описаны основные результаты работы и их обсуждение, состоит из четырёх глав (главы 3–6).

Третья глава состоит из четырёх разделов, в которых приведены результаты по исследованию исходных 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.

Первый раздел третьей главы посвящен исследованию морфологии, структуры, состава и стадийности термического разложения кристаллов предшественника $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Были разработаны методики выращивания кристаллов двух типов габитуса: с базальными гранями (100) (Рис. 1а, левый кристалл) и (010) (Рис. 1а, правый кристалл). Огранка кристаллов определена из анализа данных рентгеновской дифракции и оптических измерений и представлена на Рис. 1б. Показано, что основными факторами, определяющими размер и габитус кристаллов предшественника, являются условия кристаллизации (скорость охлаждения или испарения раствора) и рН ростовой среды. Увеличение кислотности раствора приводит к значительному увеличению

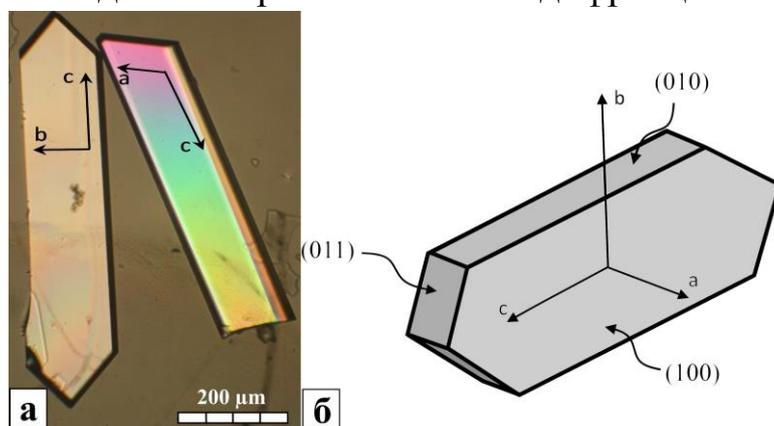


Рис. 1. а) Кристаллы предшественника различного габитуса; б) огранка кристаллов.

размера кристаллов. Полученные кристаллы исследованы с помощью методов рентгеновской дифракции. По результатам РФА порошковая дифрактограмма предшественника соответствует фазе $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (PDF № 01-075-7101). Расшифрованная с помощью метода РСА структура близка к структурам, представленным ранее в литературе. Она принадлежит к моноклинной кристаллической системе; пространственная группа симметрии – $\text{P}2_1/\text{c}$. В ближайшей координационной сфере катиона Ce^{3+} находятся три молекулы воды и три оксалатные группы. Таким образом, координационное число церия равно девяти (Рис. 2а). Оксалат-ион является бидентатным лигандом и связывает два ближайших иона церия. В результате образуются гексагональные металл-оксалатные слои, которые расположены в кристалле перпендикулярно кристаллографической оси b (Рис. 2б) и сдвинуты относительно друг друга на $c/2$ (Рис. 2в). Помимо трёх молекул воды, координирующих ион церия, в структуре присутствуют ещё две молекулы воды (на один ион церия), которые располагаются между слоями. Молекулы межслоевой воды сильно разупорядочены и существует проблема определения их положения. В данной работе было проведено уточнение положения межслоевой воды. Одна молекула занимает две позиции, а другая – три позиции. Предполагается, что молекулы межслоевой воды имеют высокую подвижность. В ходе работы была получена зависимость состава предшественника от давления паров воды над образцом, и было показано, что, как минимум, в диапазоне состава от 8.8 до 10 молекул воды сохраняется структура исходного 10-гидрата. Поскольку изменение содержания подвижной внешнесферной воды в этом диапазоне не приводило к кардинальному изменению структуры 10-гидрата, то можно говорить об образовании «вакансионной структуры».

Таким образом, фаза исходного предшественника является фазой переменного состава, и содержание воды в образце однозначно определяется давлением паров воды.

Стадийность протекания термического разложения предшественника была изучена методами синхронного ТГ–ДСК анализа с масс-спектрометрией газообразных продуктов реакции (Рис. 3а), а также *in situ* высокотемпературной порошковой дифрактометрии (Рис. 3б). Проведенные

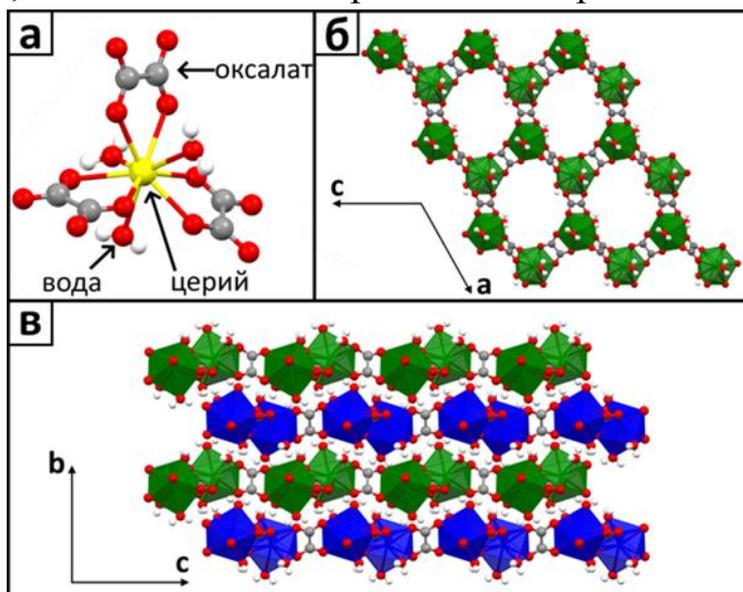


Рис. 2. Структура предшественника:
а) ближайшее окружение церия; б) церий-оксалатный слой; в) фрагмент структуры без внешнесферной воды.

эксперименты показали, что реакция термического разложения 10-гидрата оксалата церия на воздухе протекает в две стадии: дегидратация и окислительный термолиз. Стоит отметить, что не вся вода удаляется на стадии дегидратации и удаление небольшого количества воды происходит в начале окисления оксалата. Конечными продуктами реакции является оксид церия (IV) со структурой флюорита (положения его рефлексов отмечены знаком «+» на Рис. 3б), диоксид углерода и вода. В общем виде уравнение химической реакции можно записать следующим образом: $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 6\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Как видно на Рис. 3б, промежуточные продукты дегидратации на воздухе являются рентгеноаморфными.

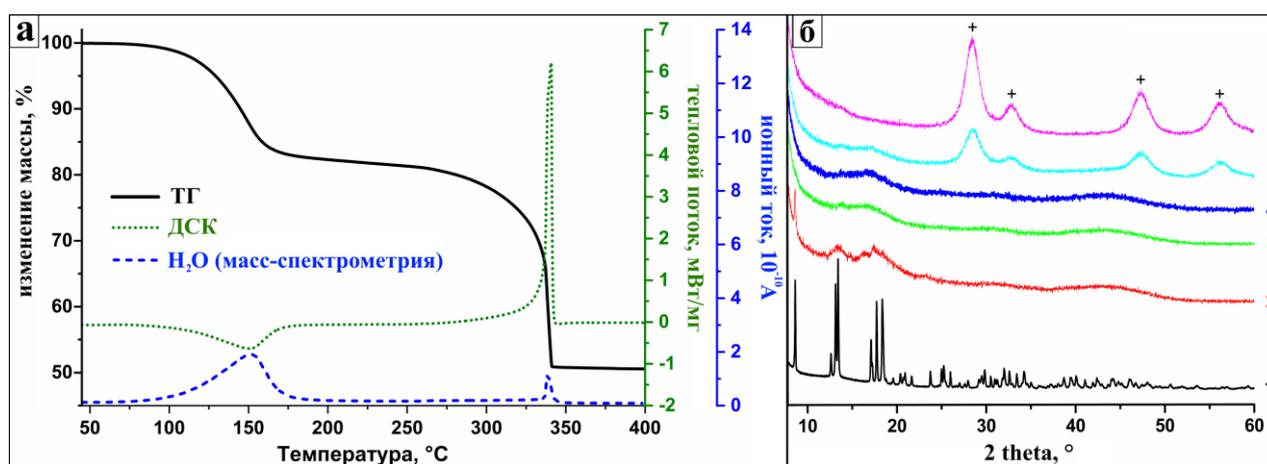


Рис. 3. а) Термограмма $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3 К/мин., 80 % Ar+20 % O_2); б) *In situ* порошковые дифрактограммы при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на воздухе: 1 – 30 °С; 2 – 100 °С; 3 – 150 °С; 4 – 200 °С; 5 – 275 °С; 6 – 300 °С.

Второй раздел третьей главы посвящён исследованию структурных и морфологических изменений, происходящих при нагревании $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в вакууме или на воздухе при давлении паров воды менее 15 мм рт. ст. Полное время реакции составляло менее 1 часа и поэтому эти условия реакции мы назвали условиями «быстрой реакции при низком давлении паров воды».

Оптические наблюдения показали, что при дегидратации кристаллов в этих условиях происходит анизотропная усадка кристаллов, причём максимальное сжатие $\approx 30\%$ наблюдается вдоль кристаллографической оси b , т. е. перпендикулярно церий-оксалатным слоям, в то время как размеры кристалла в плоскости слоя (010) меняются незначительно. На Рис. 4 показано, что кристаллы с базальной гранью (100) заметно сжимаются и разрушаются, в то время как кристаллы с базальной гранью (010) практически не меняют свои размеры и не разрушаются. Разрушение вызвано деформацией кристалла в ходе реакции и происходит вдоль церий-оксалатных слоёв (010). Таким образом, деформация в ходе реакции вызывает различные морфологические изменения в зависимости от габитуса и размера кристаллов. Разрушение происходит в кристаллах с базальной гранью (100) и в кристаллах с базальной

гранью (010), если их толщина значительно превышает характерный масштаб разрушения (около 15 мкм).

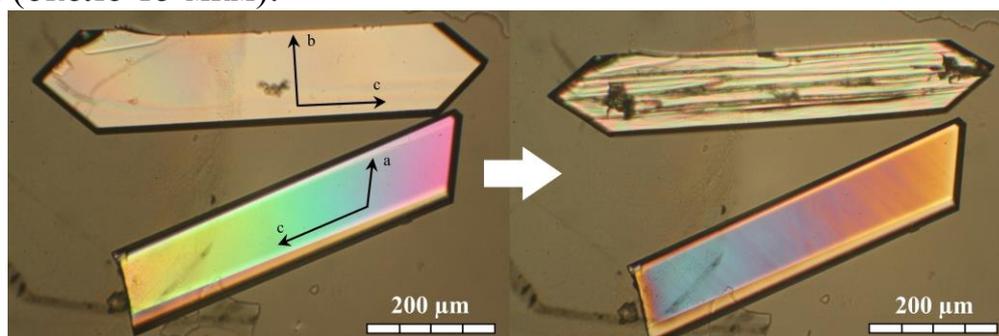


Рис. 4. Изменения морфологии кристаллов предшественника различного габитуса при их дегидратации на воздухе.

В работе проведено исследование связи между составом кристаллов и наблюдаемыми изменениями морфологии кристаллов габитуса (100) (Рис. 5, верхний ряд). Наблюдения показали, при выходе за пределы существования «вакансионной» структуры происходит образование «пластинок», которые, по-видимому, представляют собой пластинчатые выделения другой фазы. Однородное заполнение объёма кристалла «пластинками» происходит при степени превращения, соответствующей потере четырёх молекул воды, т. е. состав вещества соответствует 6-гидрату. Можно сделать предположение, что пластинчатые выделения имеют состав 6-гидрата. В этот момент сжатие кристалла вдоль оси *b* составляет около 18–20 %. При дальнейшей дегидратации кристалл продолжает сжиматься вдоль оси *b*, но при этом остаётся оптически однородным. В поляризованном свете «погасает» в скрещенных николях, т. е. обладает оптической анизотропией. Потеря воды до состава $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вызывает сжатие кристалла вдоль оси *b* до 30 %.

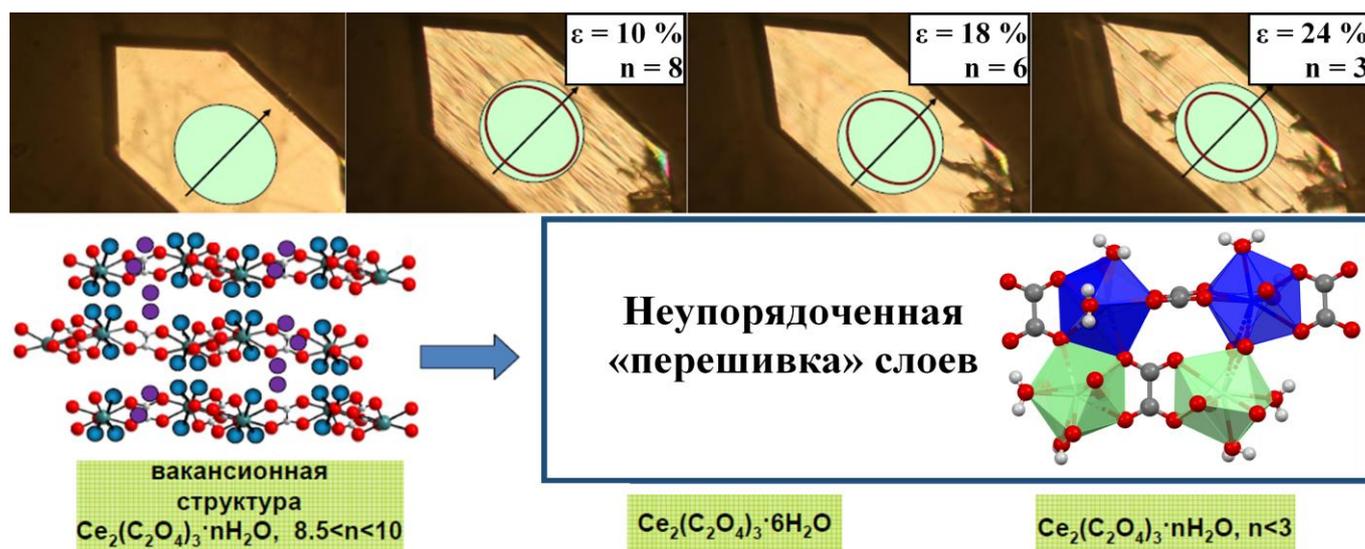


Рис. 5. Изменения морфологии и структуры, происходящие при дегидратации кристаллов предшественника на воздухе/в вакууме (ϵ – деформация кристалла вдоль оси *b*, *n* – число молекул воды в $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которое рассчитано из изменения массы).

Дегидратация кристаллов при этих условиях, приводила к образованию плохо окристаллизованных продуктов. Это ограничивало возможности исследования структуры промежуточных продуктов дегидратации. Поэтому применяли метод *in situ* поляризованной КР спектроскопии. Для исследования выбрали кристалл габитуса (100). При нагреве кристалла в момент появления «пластинок» снимали КР-спектр в *bb*-поляризации в области, где появились «пластинки», и вне этой области. Был детально проанализирован пик, соответствующий Се–О колебаниям, и его эволюция при нагревании. В исходном кристалле этот пик имел две составляющие: на более низкой частоте плечо, соответствующее колебанию связи церия с кислородом оксалат-иона, на более высокой частоте – церия с кислородом молекулы воды. В области появления «пластинок» правое плечо имеет интенсивность ниже, чем вне этой области, причём при дальнейшем нагреве его интенсивность продолжает падать. По всей видимости, это связано с тем, что помимо удаления межслоевой воды происходит удаление воды из ближайшего окружения церия. Поскольку для церия характерно 9-координированное окружение, то этот процесс должен сопровождаться замещением молекулы воды кислородом от оксалата соседнего слоя и приводить к «перешивке» слоёв. «Перешивка» слоёв приводит к уменьшению расстояния между слоями и сжатию кристалла вдоль оси *b* при этом параметры слоя меняются незначительно. Это объясняет наблюдаемую деформацию кристаллов при реакции. Поскольку в результате реакции образуется рентгеноаморфный продукт, то такая «перешивка» происходит неупорядоченно. Образование полос на начальном этапе дегидратации свидетельствует о некоторой локализации этого процесса. На Рис. 5 представлены наблюдаемые изменения морфологии кристаллов при дегидратации на воздухе и предполагаемая «перешивка» полиэдров при сближении слоёв.

Третий раздел этой главы посвящен исследованию структурных и морфологических изменений, происходящих при дегидратации $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в условиях медленного отвода воды от образца в «квазиравновесных условиях». Медленная скорость реакции и повышенное давление паров воды над образцом в процессе дегидратации обеспечивались проведением процесса в закрытом бюксе с притёртой пробкой при температуре выше 100°C . Реакция в данном случае проводилась в течение нескольких суток. При проведении реакции в таких условиях скорость реакции определяется потоком водяного пара через зазор между крышкой и бюксом. Давление паров воды над образцом близко к равновесному давлению и зависит от содержания воды в гидрате, поэтому эти условия проведения реакции мы назвали «квазиравновесными условиями». На Рис. 6 показано, что происходит с фазовым составом и морфологией кристаллов предшественника при дегидратации в таких условиях.

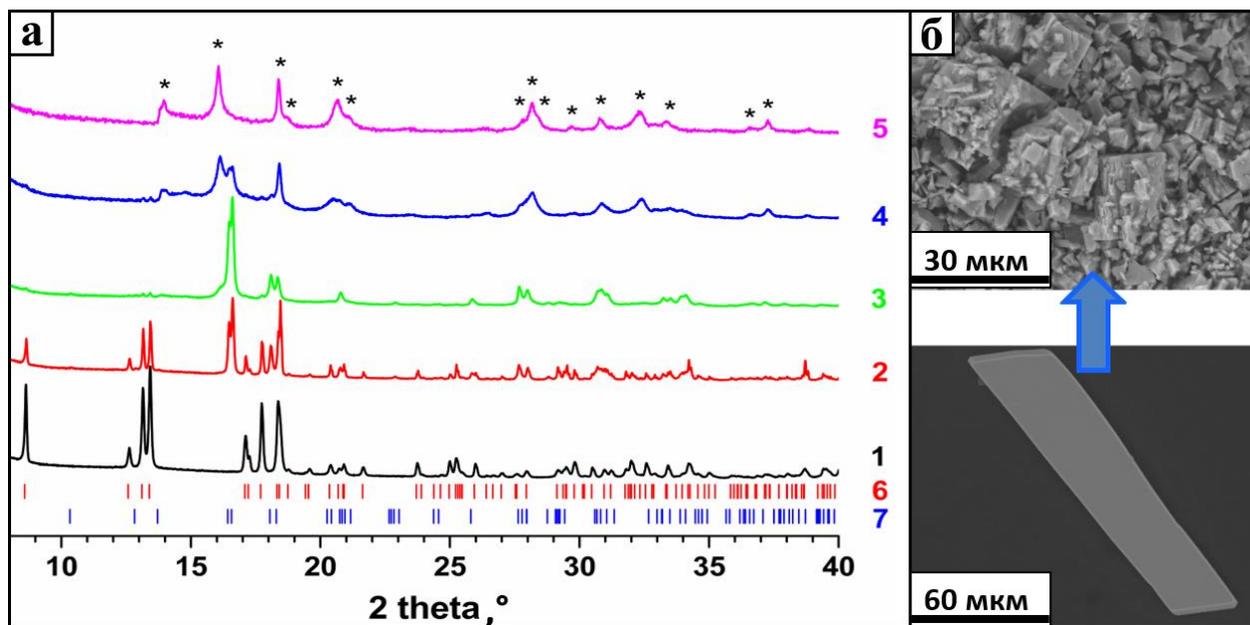


Рис. 6. а) Порошковые диффрактограммы промежуточных продуктов дегидратации в условиях повышенного давления паров воды:
1 – $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\Delta m = -5\%$; 3 – $\Delta m = -11\%$; 4 – $\Delta m = -13.7\%$;
5 – $\Delta m = -16.2\%$; 6 – позиции дифракционных максимумов для фазы $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 7 – для фазы $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
б) морфологические изменения при дегидратации в таких условиях.

В отличие от предыдущего случая, наблюдается образование промежуточных кристаллических продуктов дегидратации (Рис. 6а), а также происходит интенсивное разрушение исходных кристаллов на частицы размером < 5 мкм (Рис. 6б). По данным РФА, гидраты с новыми кристаллическими структурами образуются при дегидратации предшественника в квазиравновесных условиях до состава 6- и 4- гидратов (диффрактограммы №3 и №5 на Рис. 6а).

Стоит отметить, что ранее не было работ, в которых бы докладывалось о существовании гидратов оксалата церия с количеством молекул воды в структуре менее десяти. В данной работе уточнена структура 6-гидрата оксалата церия на основе данных порошковой дифракции. Исследование структуры неизвестной фазы, соответствующей составу 4-гидрата (помечена знаком «*»), планируется в дальнейшей работе.

Используя расшифрованную ранее структуру 6-гидрата оксалата самария, в качестве исходной модели, в программе Toras 4.2 проведен полнопрофильный анализ дифракционной картины 6-гидрата оксалата церия методом Ритвельда. На Рис. 7 приведена экспериментальная и рассчитанная диффрактограммы, разностная кривая, а также полученные параметры структуры и параметры уточнения. Стоит отметить, что для уточнения использовалась диффрактограмма от образца, дегидратированного до $\Delta m = -9.4\%$, и по результатам уточнения в нём содержалось около 96 % 6-гидрата и 4 % исходного 10-гидрата.

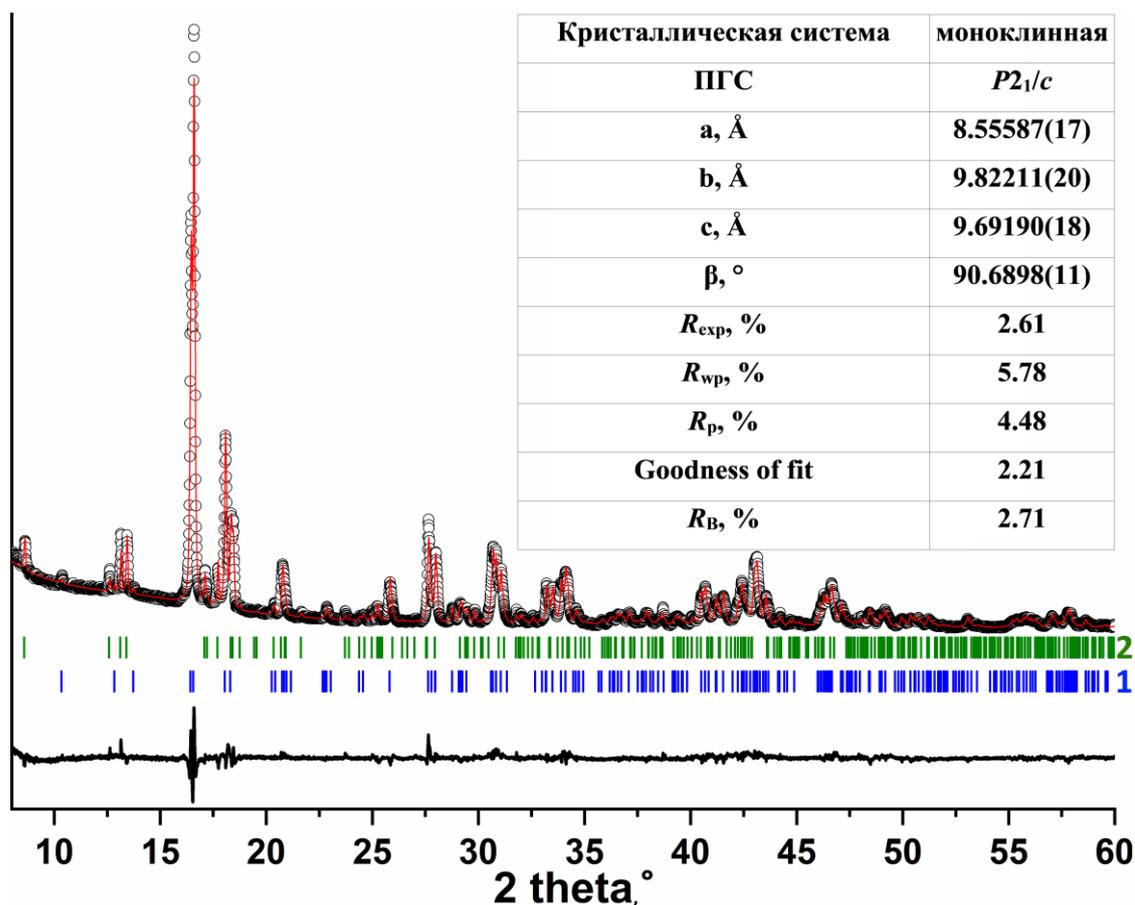


Рис. 7. Экспериментальная (кольца) и рассчитанная (красная) дифрактограмма и разностная кривая (чёрная) для образца, дегидратированного до $\Delta m = -9.4\%$. Положения дифракционных максимумов отмечены маркерами: № 1 – 6-гидрата, № 2 – 10-гидрата.

На основании структур 10-гидрата и 6-гидрата предложен механизм структурной перестройки при таком превращении (Рис. 8). В ходе превращения все молекулы внешнесферной воды удаляются, и церий-оксалатный слой деформируется. Структура 6-гидрата может быть получена из 10-гидрата сдвигом слоёв, параллельных плоскостям (100), вдоль направления $[00-1]$ примерно на половину параметра c и последующим сжатием структуры в направлении по нормали к этим плоскостям.

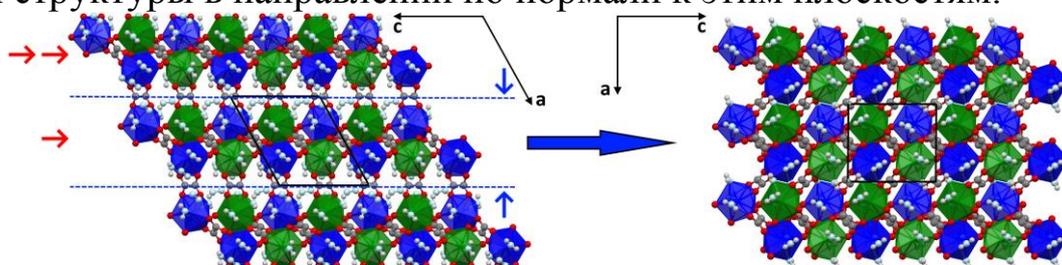


Рис. 8. Предлагаемый механизм превращения $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации в квазиравновесных условиях.

В результате превращения происходит значительная деформация церий-оксалатного слоя, что и приводит к разрушению образца на микронные

частицы. Большие деформации при превращении могут являться причиной низкой скорости зарождения этой фазы. Для образования кристаллической фазы б-гидрата требуется выполнение двух основных условий. Первое условие – это медленное изменение содержания воды в структуре, чтобы не достичь критической концентрации, при которой начинается удаление координационной воды и «перешивка» слоёв с образованием аморфной фазы. Второе условие – длительное время процесса, достаточное для зарождения кристаллической фазы б-гидрата.

Таким образом, в зависимости от условий проведения реакции при дегидратации оксалата церия наблюдается два различных варианта структурных превращений. Эти превращения характеризуются различными деформациями и, соответственно, различным характером разрушения. В работе показано, что, контролируя условия дегидратации, мы можем влиять на морфологию и структуру продукта реакции.

В четвёртом разделе третьей главы обобщены факторы, определяющие морфологию конечного продукта при дегидратации $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: габитус кристаллов предшественника (Рис. 9а), толщина кристаллов предшественника

(Рис. 9б–в), а также давление паров воды над образцом в процессе дегидратации (Рис. 9г–д). В работе показано, что, меняя эти параметры, можно контролировать морфологию и дисперсность продукта дегидратации.

В четвертой главе представлены результаты исследования стадии окислительного термолиза дегидратированного оксалата церия на воздухе.

Первый раздел четвертой главы посвящен комплексному исследованию процесса окислительного термолиза и микроструктуры образующегося продукта различными методами, включающими оптическую и

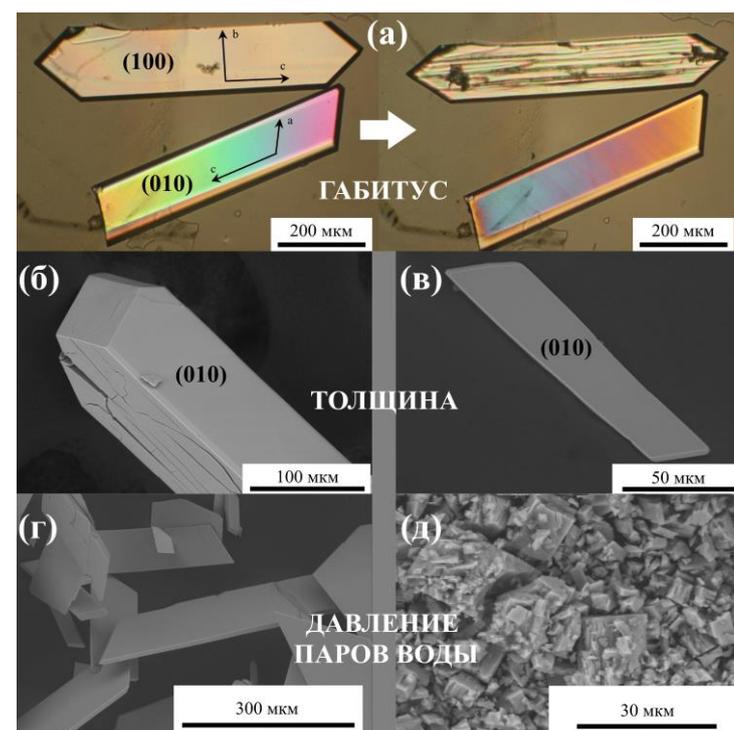


Рис. 9. Факторы, определяющие морфологию продукта при дегидратации кристаллов прекурсора.

электронную микроскопию, рентгеновскую дифракцию и адсорбционные методы. Продукт реакции образуется в виде псевдоморфозы, т. е. сохраняет форму кристаллов исходного предшественника. На Рис. 10 представлены фотографии с оптического микроскопа исходных кристаллов предшественника разной толщины (примерно 15 и 50 мкм) и тех же кристаллов после стадии

окислительного термоллиза. Показано, что более «толстый» кристалл покрывается трещинами, которые отчётливо видно на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), и становится непрозрачным для видимого света, в то время как тонкий кристалл остаётся прозрачным до конца превращения. Образование трещин происходит на стадии дегидратации. По данным РФА, ПЭМ и измерений удельной поверхности ($130\text{--}150\text{ м}^2/\text{г}$) кристаллы после окисления состоят из случайно ориентированных наночастиц CeO_2 размером $5\text{--}6\text{ нм}$. В псевдоморфозе наночастицы связаны прочными контактами и образуют пористый трёхмерный каркас. Поры занимают около 40 % объёма псевдоморфозы. Изучена эволюция микроструктуры оксида церия при отжиге образцов. Показано, что заметное уменьшение площади удельной поверхности образцов происходит при отжиге выше $500\text{ }^\circ\text{C}$.

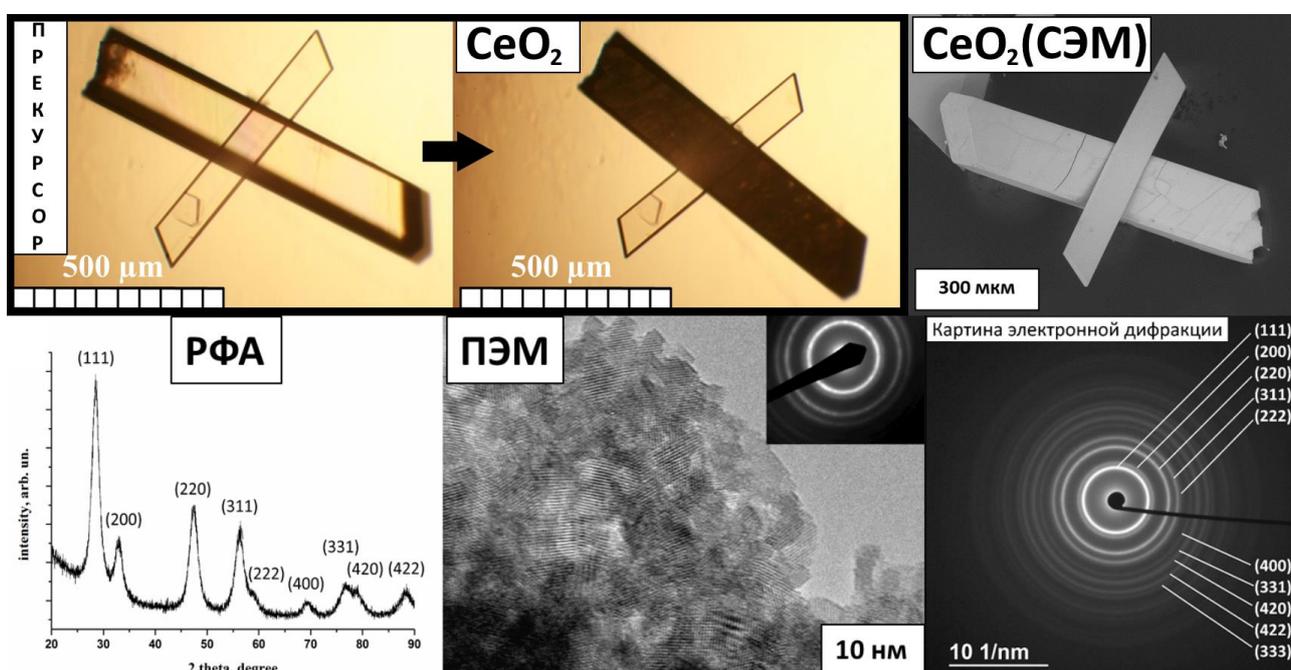


Рис. 10. Комплексное исследование процесса окислительного термоллиза и конечного продукта (CeO_2) различными физическими методами.

Второй раздел четвёртой главы посвящён исследованию кинетики реакции окислительного термоллиза. Измерена скорость движения фронта окислительного термоллиза на воздухе при $265\text{ }^\circ\text{C}$, показано, что фронт движется линейно. Предложено два альтернативных механизма образования пористого оксида церия в процессе окислительного термоллиза, которые могут обеспечить наблюдаемый в эксперименте масштаб пористой структуры и характеризуются постоянной скоростью движения фронта реакции: механизм разрушения и механизм диффузионного роста пор. Кроме того, проведены термогравиметрические измерения скорости окисления двух образцов, дегидратированных в различных условиях и имеющих различную морфологию. Показано, что скорость окислительного термоллиза образца дегидратированного при повышенном давлении паров воды в 10 раз выше, чем

у образца дегидратированного в вакууме. Таким образом, условия дегидратации значительно влияют не только на морфологию продукта, но и на скорость процесса окислительного термолиза оксалата.

Пятая глава состоит из четырёх разделов и посвящена исследованию 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 первых трёх разделах пятой главы описаны результаты исследования исходных кристаллов смешанного оксалата методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и термического анализа. Методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) показано, что соотношение церий/гадолиний в кристаллах соответствует закладываемому при синтезе. По аналогии с чистым оксалатом церия, также исследованы структурные и морфологические изменения при дегидратации в различных условиях. Проведено детальное изучение микроструктуры оксидов $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (10GDC), полученных из кристаллического и рентгеноаморфного продуктов дегидратации, а также эволюция микроструктуры при отжиге образцов. Сделан вывод, что последовательность структурных и морфологических изменений при термическом разложении $\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ подобна наблюдаемой для $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В четвертом разделе данной главы приведена общая схема контроля морфологии и микроструктуры оксидов $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.1$) при термическом разложении оксалатных предшественников, которая представлена на Рис. 11. Показано, что качественное изменение морфологии при термическом разложении $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.1$) происходит на первой (превращение в 6-гидрат) и последней (окисление оксалата) стадиях реакции. Эти стадии характеризуются наибольшими величинами усадки и значительными структурными перестройками. Показано, что при проведении дегидратации в условиях быстрого отвода воды (на воздухе или в вакууме) основными факторами, определяющими морфологию продукта являются толщина и габитус исходных кристаллов: тонкие кристаллы (<15 мкм) с базальной гранью (010) однородно сжимаются без разрушения, более толстые кристаллы габитуса (010) (>15 мкм) и кристаллы габитуса (100) разрушаются анизотропно с масштабом около 15 мкм по плоскостям, параллельным (010). При дегидратации в «квазиравновесных условиях» при температуре выше 100°C морфология продукта не зависит от морфологии исходных кристаллов, поскольку в этом случае происходит диспергирование на частицы 3D размером менее 5 мкм независимо от размера и габитуса кристаллов. Размер частиц, образующих структуру агломератов, и внутренняя пористость определяются конечной стадией реакции – образованием диоксида церия. В данной работе нам удалось получить псевдоморфозу, состоящую из 5–6 нм частиц оксида церия с удельной поверхностью $130\text{--}150\text{ м}^2/\text{г}$ и 40%-ой

пористостью. Это рекордные значения для диоксида церия, полученного термическим разложением из различных предшественников. Контролируемый отжиг псевдоморфозы позволяет укрупнять микроструктуру до необходимых размеров. Таким образом, в данной работе показано, что на базе единственного предшественника, регулируя исходные размеры и форму его кристаллов, условия реакции и последующей термообработки, есть возможность получения агломератов частиц диоксида церия с заданными размерами, дисперсностью и пористостью.

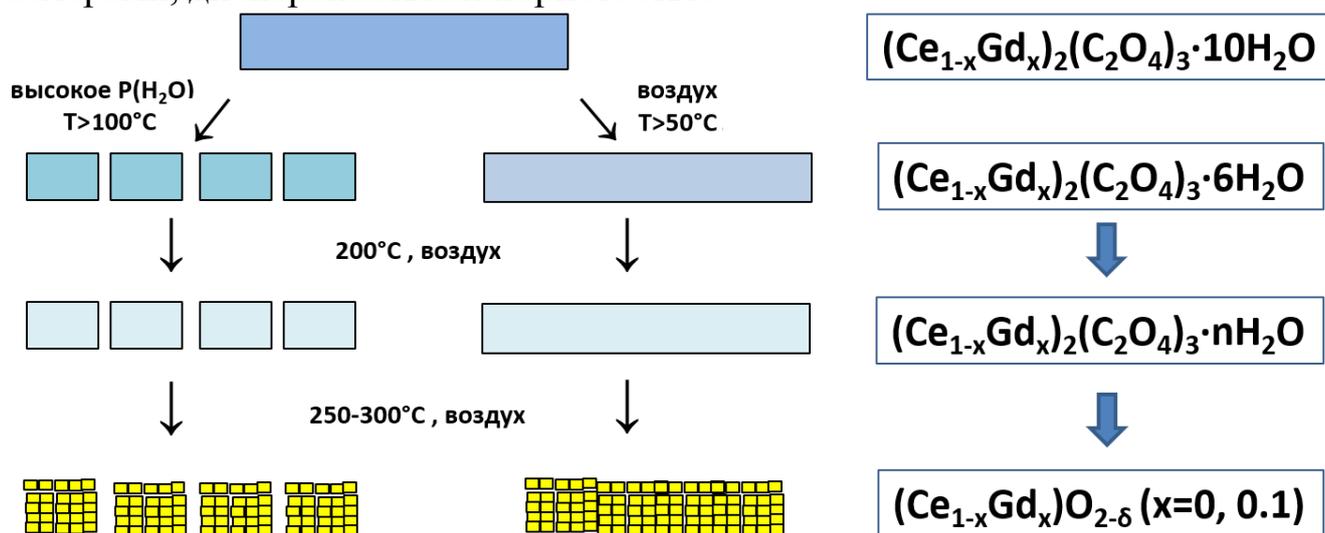


Рис. 11. Общая схема контроля морфологии и микроструктуры оксидов $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.1$) при термическом разложении оксалатных предшественников.

Шестая глава состоит из трёх разделов и посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств чистого и допированного оксида церия и материалов на их основе.

Первый раздел шестой главы посвящён исследованию окислительной способности образца CeO_2 , синтезированного при 250°C (CeO_2 №1), а также образцов, отожженных 1 ч при 500°C (CeO_2 №2) и 750°C (CeO_2 №3), методом термопрограммируемого восстановления водородом. В ходе первого цикла окисления образцов №1 и №2 наблюдалось два пика, соответствующих окислению водорода поверхностным и объёмным кислородом. Поскольку образец №3 обладал низкой удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}}$, в этом случае наблюдалось только окисление объёмным кислородом. Стоит отметить, что несмотря на значительную разницу в удельной площади поверхности между образцами №1 и №2 (150 и $40 \text{ м}^2/\text{г}$), количество поглощенного водорода отличалось незначительно. Высказано предположение, что отжиг наночастиц приводит к укрупнению частиц и падению площади удельной поверхности, однако при этом также происходит изменение огранки нанокристаллов с увеличением доли граней с более высокой активностью в реакции окисления водорода.

Во втором разделе шестой главы приведено исследование физико-химических свойств оксида 10GDC и вариант его практического использования – в качестве составляющего компонента микротрубчатых твердооксидных топливных элементов (МТ ТОТЭ). Разработана методика получения пасты из синтезированного порошка 10GDC для создания газоплотного слоя твёрдого электролита толщиной 5–20 мкм методом dip-coating (метод покрытия погружением). Собранный топливный элемент включал в себя анодную трубку, состоящую из композитного материала NiO/10GDC, газоплотный электролитический слой из 10GDC и катодный слой из материала BSCFM5/10GDC (BSCFM5 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$). Получены вольтамперные характеристики этого элемента. Максимальная удельная мощность составила 200 мВт/см^2 при $650 \text{ }^\circ\text{C}$, в качестве газавосстановителя использовался чистый водород. Также предложен способ уменьшения температуры получения газоплотного электролитического слоя 10GDC за счёт введения литийсодержащих спекающих добавок в компоненты МТ ТОТЭ.

Третий раздел шестой главы посвящен исследованию спекания порошков 10GDC различной морфологии методом электроискрового спекания (SPS). Порошок *10GDC-псевдо* был получен дегидратацией оксалатного предшественника на воздухе (с последующим окислением) и представлял собой агломераты наночастиц, сохраняющие пластинчатую морфологию предшественника. Порошок *10GDC-КР* представлял собой агломераты наночастиц размером менее 5 мкм, которые были получены при дегидратации предшественника в квазиравновесных условиях (с последующим окислением). Описано исследование микроструктуры, плотности и электропроводности получаемой керамики. Образец, полученный из *10GDC-КР*, имел относительную плотность около 96%. Значение относительной плотности образца, полученного из *10GDC-псевдо*, было значительно ниже (около 60%), при этом преобладала открытая пористость. Ионные проводимости спеченных образцов существенно различались. Максимальная общая проводимость, достигнутая при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, составляла $2,07 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ и $2,7 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ для керамики полученной из порошков *10GDC-КР* и *10GDC-псевдо*, соответственно. Значения электропроводности, полученные для керамики *10GDC-КР*, достаточно хорошо согласуются с литературными данными для хорошо спеченных образцов. Низкая проводимость образца, полученного из *10GDC-псевдо*, обусловлена наличием пористости и микротрещин, что ухудшает качество контактов между зёрнами и приводит к снижению проводимости. Наблюдалась также разница между энергиями активации электропроводности полученных образцов. Значения составляли $66 \pm 3 \text{ кДж / моль}$ и $85 \pm 2 \text{ кДж / моль}$ для *10GDC-КР* и *10GDC-псевдо*, соответственно.

Основные результаты и выводы

1. Проведено уточнение кристаллической структуры и разработана методика синтеза кристаллов $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ различных размеров и габитуса.

2. Изучена последовательность структурных превращений при дегидратации $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Показано образование фазы переменного состава («вакансионной структуры») в диапазоне от 10 до 8,8 молекул воды на начальной стадии реакции. Дальнейшее удаление воды приводит к образованию новых фаз, кристаллическая структура и морфология которых определяются условиями реакции. Впервые установлено существование гидратов состава $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Определена кристаллическая структура $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Показано, что при дегидратации $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в вакууме или на воздухе при давлении паров воды менее 15 мм рт. ст. сохраняется форма исходных кристаллов и образуется плохо окристаллизованный продукт. На основе полученных экспериментальных фактов выдвинуто предположение, что изменение структуры происходит в результате связывания координационных полиэдров соседних церий-оксалатных слоёв. В результате реакции происходит уменьшение расстояния между слоями и сжатие кристаллов в направлении $[010]$. Показано, что размер и огранка оказывают значительное влияние на разрушение кристаллов.

4. Показано, что длительная дегидратация при повышенном давлении паров воды в температурном интервале 100–140 °С (квазиравновесные условия) приводит к образованию кристаллической фазы $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и диспергированию кристаллов предшественника на микронные частицы. Предложен механизм структурного превращения при образовании фазы $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результате реакции происходит удаление всех молекул межслоевой воды и сдвиг слоёв, параллельных плоскостям (100), на $\frac{1}{2}[00\bar{1}]$. Это вызывает значительную деформацию церий-оксалатного слоя, что приводит к наблюдаемому разрушению.

5. 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. Интенсивное укрупнение частиц, составляющих псевдоморфозу, и значительное уменьшение площади удельной поверхности происходит при температуре выше 500 °С.

6. Показано, что последовательность структурных превращений, морфологические изменения и микроструктура конечного продукта при

термическом разложении $\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ аналогичны наблюдаемым при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

7. Выявлены факторы, определяющие морфологию и микроструктуру оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$), образующихся при термическом разложении соответствующих оксалатных предшественников. Конечный продукт реакции состоит из компактных агломератов наночастиц диоксида церия, соединенных перешейками и разделенных порами. Морфология агломератов определяется размером и габитусом кристаллов предшественника, а также условиями дегидратации (температура и давление паров воды). Микроструктура диоксида церия (размер наночастиц и пористость) определяется условиями последней стадии реакции (окислительный термолиз оксалата церия) и может контролироваться меняться в ходе последующего отжига. На основе полученных экспериментальных фактов разработана общая схема контроля морфологии и микроструктуры оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$) при термическом разложении оксалатных предшественников.

8. Показано, что условия дегидратации при синтезе порошка $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (10GDC) оказывают значительное влияние на плотность и кислородную проводимость керамики, спечённой методом SPS. Разработана методика получения пасты из синтезированного порошка 10GDC для создания газоплотного слоя твёрдого электролита толщиной 5–20 мкм для микротрубчатых ТОТЭ (МТ ТОТЭ). Проведена сборка МТ ТОТЭ на основе 10GDC. Максимальная удельная мощность полученного топливного элемента достигала 200 мВт/см^2 при $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Главы в монографиях и статьи в рецензируемых журналах

1. Матвиенко А.А., Масленников Д.В., Сидельников А.А., Чижик С.А. Исследование механизма образования высокопористых нанокристаллических оксидных материалов при термическом разложении предшественников. В кн.: Наноструктурированные оксиды / Под редакцией С.В. Цыбули. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2016. С. 9–51.

2. Matvienko A.A. Structural aspects of displacive transformations: What can optical microscopy contribute? Dehydration of $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ as a case study / A.A. Matvienko, D.V. Maslennikov, B.A. Zakharov, A.A. Sidelnikov, S.A. Chizhik, E.V. Boldyreva // IUCrJ – 2017. – Т. 4 – С.588–597.

3. Maslennikov D.V. A study of the effect of structural transformations in the course of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ thermal decomposition on the morphology of CeO_2 obtained / D.V. Maslennikov, A.A. Matvienko, A.A. Sidelnikov, S.A. Chizhik // Materials Today: Proceedings – 2017. – Т. 4 – С.11495–11499.

4. Popov M.P. Compact solid oxide fuel cells and catalytic reformers based on microtubular membranes / M.P. Popov, D.V. Maslennikov, I.I. Gainutdinov, I.P. Gulyaev, A.N. Zagoruiko, A.P. Nemudry // Catalysis Today – 2019. – Т. 329 – С.167–170.

5. Maslennikov D.V. Synthesis and structural characterization of ceria nanoparticle agglomerates with shape inherited from an oxalate precursor / D.V. Maslennikov, A.A. Matvienko, S.A. Chizhik, A.A. Sidelnikov // *Ceramics International* – 2019. – Т. 45 – № 3 – С.4137–4141.

6. Масленников Д.В. Морфологический дизайн нанокристаллического диоксида церия при термическом разложении декагидрата оксалата церия (III) / Д.В. Масленников, А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, С.А. Чижик // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2019. – Т. 27 – № 3 – С.323–331.

7. Bagishev A.S. A study of the influence of Li-containing additives in microtubular SOFC components based on Gd-doped ceria on the effectiveness of the co-firing method / A.S. Bagishev, D.V. Maslennikov, M.P. Popov, A.P. Nemudry // *Materials Today: Proceedings* – 2020. – Т. 25 – С.464–466.

Тезисы докладов

1. Исследование механизма образования высокопористого нанокристаллического оксида церия (IV) при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / Д.В. Масленников // *Материалы 50-й юбилейной международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*. Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2012. – С. 180.

2. Исследование механизма образования высокопористого нанокристаллического оксида церия (IV) при термическом разложении декагидрата оксалата церия (III) / Д.В. Масленников // *Тез. докл. VII всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с междунар. участием по химии и нанотехнологиям «Менделеев-2013»*. Санкт-Петербург, 2013. – С. 157–158.

3. Исследование механизма образования высокопористого нанокристаллического оксида церия (IV) при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / Д.В. Масленников // *Материалы 51-й международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*. Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2013. – С. 145.

4. The study of kinetics, structural and morphological changes during thermal decomposition of $\text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (M=Ce, Sm) / A. Matvienko, S. Chizhik, D. Maslennikov, B. Zakharov, A. Sidelnikov // *ISRS-18. Intern. Symp. on the Reactivity of Solids*. Saint Petersburg, 2014. – P. 118–119.

5. Crystallographic features of the dehydration of samarium and yttrium oxalate decahydrates / A. Matvienko, D. Maslennikov, P. Gribov, S. Chizhik, A. Sidelnikov, B. Zakharov // *Acta Crystallographica Section A* – 2015. – Т. A71. – С. s86-s87.

6. Исследование влияния условий дегидратации на морфологию нанокристаллического оксида церия при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / Д.В. Масленников, А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, С.А. Чижик. // *Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: Тез. докл. II Всерос. конф. (с междунар. участ.)*. Новосибирск, 2015. – С. 128.

7. Сдвиговые структурные превращения при дегидратации кристаллогидратов / А.А. Матвиенко, Д.В. Масленников, П.А. Грибов, Б.А. Захаров, А.А. Сидельников, С.А. Чижик // *Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: Тез. докл. II Всерос. конф.* Новосибирск, 2015. – С. 56.

8. Исследование влияния различных факторов на текстурные характеристики диоксида церия, получаемого при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / Д.В. Масленников, А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, С.А. Чижик. // Сборник материалов VI Всерос. конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва, 2016. – С. 91–92.

9. Морфологический дизайн нанокристаллического оксида церия при термическом разложении $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / Д.В. Масленников, А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, С.А. Чижик // Программа и тезисы VIII национальной кристаллохим. конф. Суздаль, 2016. – С. 174.

10. Сдвиговые структурные превращения при дегидратации кристаллогидратов / А.А. Матвиенко, Д.В. Масленников, П.А. Грибов, Б.А. Захаров, А.А. Сидельников, С.А. Чижик. // Программа и тезисы VIII национальной кристаллохимической конф. Суздаль, 2016. – С. 60.

11. A study of the effect of structural transformations in the course of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ thermal decomposition on the morphology of CeO_2 obtained / D.V. Maslennikov, A.A. Matvienko, A.A. Sidelnikov, S.A. Chizhik // Proceedings of the Russia-Japan Conference «Advanced Materials – 2016: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures». Novosibirsk, 2016. – P. 47.

12. Morphological design of nanocrystalline ceria / D.V. Maslennikov, A.A. Matvienko, A.A. Sidelnikov, S.A. Chizhik. // Program and Abstracts of the 2016 Japan-Russia Joint Seminar «Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure». Sendai, Japan: Tohoku University, 2016. – P. 26.

13. Mechanical properties of solids and their reactivity / A. Sidelnikov, A. Matvienko, S. Chizhik, D. Maslennikov, B. Zakharov, P. Gribov, A. Chupakhin, B. Zakharov, E. Boldyreva // First Middle-Eastern Materials Science Conference. Abu Dhabi: NYU Abu Dhabi Institute Conference Center, 2016. – P. 9.

14. Разработка технологии получения нанокристаллических оксидов CeO_2 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ в виде псевдоморфозы методом термического разложения оксалатов / Д.В. Масленников, А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, С.А. Чижик // Материалы III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. Новосибирск, 2017. – С. 342–344.

15. Development of microtubular solid-oxide fuel cells with molybdenum-doped BSCF as a cathode / D.V. Maslennikov, M.P. Popov, E.V. Shubnikova, A.A. Matvienko, A.P. Nemudry // 21st International Conference Solid State Ionics. Program guide and abstracts. Padua, Italy, 2017. – P. 325.

16. Морфологический дизайн допированного оксида церия при термическом разложении оксалатного прекурсора и его применение для создания газоплотного электролитического слоя в МТ ТОТЭ / Д.В. Масленников // Тез. докл. XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва, 2018. – С. 210–211.

17. Influence of mechanochemical processing on functional properties of anode-supported microtubular solid-oxide fuel cell / A.S. Bagishev, D.V. Maslennikov, B.V. Voloshin, N.V. Niftalieva, A.P. Nemudry // V International Conference Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: Book of Abstracts. Novosibirsk, 2018. – P. 179.

18. Morphological Design of Pure and Doped Nanocrystalline Ceria in the Course of Thermal Decomposition of corresponding Oxalate Precursors / D. Maslennikov, A. Matvienko, M. Popov, E. Kondratenko, S. Chizhik, A. Sidelnikov // 10th Annual International Workshop on Advanced Materials: book of abstracts. Ras Al Khaimah, U.A.E, 2018. – P. 132.

19. Morphological design of doped cerium oxide during the thermal decomposition of an oxalate precursor and its application for creation a gas-tight electrolytic layer in the MT SOFC / D. Maslennikov, A. Matvienko, S. Chizhik. M. Popov, A. Sidelnikov, A. Nemudry // Proc. of the Rus-Japan Joint Seminar «Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling». Novosibirsk, 2018. – P. 64.

20. Investigation of the effect of GDC (Gd-doped ceria) powder morphology on the properties of the ceramics sintered using SPS / D.V. Maslennikov, A.A. Matvienko, D.V. Dudina, M.A. Esikov, H. Kato // Book of Abstracts 21st YUCOMAT 2019 & Eleventh WRTCS 2019. – Herzeg Novi, 2019. – P. 39.

21. Изучение влияния морфологии порошка допированного оксида церия на свойства керамики, спеченной с использованием метода SPS / Д. В. Масленников, А.А. Матвиенко, Д.В. Дудина, М.А. Есиков, Х. Като // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам : Тез. докл. III Всерос. конф. (с междунар. участ.). Новосибирск, 2019. – С. 54.

22. Исследование структурных и морфологических изменений при термическом разложении ряда изоструктурных декагидратов оксалатов $M_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ ($M = Y$ и лантаноиды) / П.А. Грибов, А.А. Матвиенко, Б.А. Захаров, Д.В. Масленников, С.А. Чижик, А.А. Сидельников // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам : Тез. докл. III Всерос. конф. (с междунар. участ.). Новосибирск, 2019. – С. 52.

23. Влияние механизма формирования структуры продукта и механических явлений на морфологию и кинетику твердофазных реакций / А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, С.А. Чижик, Д.В. Масленников, П.А. Грибов, А.С. Скрыпник, С.С. Жихарева // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам : Тез. докл. III Всерос. конф. (с междунар. участ.). Новосибирск, 2019. – С. 27.

Благодарности

Автор выражает особую признательность своему научному руководителю к.х.н. Матвиенко А.А. за руководство и постановку задачи, а также д.х.н. Сидельникову А.А. и к.х.н. Чижик С.А. за обсуждение полученных результатов.

Автор также выражает благодарность всем сотрудникам группы №15 ИХТТМ СО РАН и сотрудникам других подразделений ИХТТМ СО РАН: д.х.н. Немудрому А.П., к.х.н. Герасимову К.Б., д.т.н. Дудиной Д.В., к.ф.-м.н. Булиной Н.В., к.х.н. Шацкой С.С., к.х.н. Попову М.П., к.х.н. Ухиной А.В., к.х.н. Улихину А.С., а также сотрудникам других научных учреждений: д.х.н. Колесову Б.А. (НГУ), д.х.н. Кондратенко Е.В. (Институт катализа г. Росток, Германия) м.н.с. Есикову М.А. (ИГиЛ СО РАН), к.х.н. Туманову Н.А. (Университет Намюр, Бельгия), к.х.н. Захарову Б.А. (НГУ), к.х.н. Лосеву Е.А. (НГУ).

