

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Крайновой Дарьи Андреевны «Алюмосиликатные стеклообразные материалы для герметизации твердооксидных топливных элементов», представленную в диссертационный совет 24.2.437.03 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность работы

Создание энергоустановок, обладающих высокой эффективностью, на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является актуальным направлением разработок в области энергетики. Разработка таких устройств требует решения ряда материаловедческих и технологических задач, среди которых особое внимание уделяется проблемам герметизации единичных топливных элементов. Материалы на основе стекол и ситаллов являются перспективными герметиками, благодаря возможности тонкой настройки целевых свойств через подбор химических составов исходных стекол. Они могут обеспечивать высокую термическую и химическую стабильность в условиях работы ТОТЭ при отсутствии необходимости приложения давления для осуществления герметизации. Поскольку срок непрерывной эксплуатации энергоустановок на основе ТОТЭ превышает четыре года, важно учитывать, что герметик на основе стекла, находящийся в вязкотекучем состоянии при рабочей температуре, может взаимодействовать с сочленяемыми материалами с последующим растрескиванием. Поэтому необходимо проведение всесторонних исследований свойств герметиков и их поведения в рабочих условиях для составления рекомендаций по использованию.

Таким образом, научная работа Д.А. Крайновой, посвященная разработке, исследованию и апробации стеклянных и стеклокристаллических герметиков для твердооксидных топливных элементов, обладают несомненной актуальностью.

Научная новизна и практическая значимость исследований

В диссертационной работе представлены результаты, обладающие научной новизной и имеющие практическую значимость:

- установлены закономерности влияния химического состава на структуру и термические свойства силикатных стекол сложных составов, включающих различные соотношения оксидов стеклообразователей и модификаторов, включая B_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , CaO и др.;

- установлены закономерности влияния состава газовой фазы на кристаллизацию алюмосиликатных стекол в контакте с функциональными материалами ТОТЭ;

- разработаны составы стеклогерметиков для трубчатых конструкций ТОТЭ с несущим электролитом YSZ и несущим анодом Ni-YSZ и продемонстрирована возможность их применения.

Полученные в работе результаты могут представлять интерес для организаций, занимающихся разработкой материалов для твердооксидных топливных элементов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Обоснованность и достоверность представленных в работе научных положений и выводов обусловлена применением системного подхода к проведению исследований, использованием комплекса современных высокоточных физико-химических методов для получения экспериментальных данных и их грамотной интерпретацией с учётом общепринятых научных теорий.

Основные результаты диссертации опубликованы в 17 научных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, и 11 тезисах докладов.

Краткая характеристика основного содержания диссертации

Диссертация Д.А. Крайновой изложена на 147 страницах, включает введение, четыре главы, заключение и список литературы из 159 наименований. В тексте содержится 40 рисунков и 15 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые на защиту, и приведены сведения об апробации диссертационной работы.

В первой главе приведен обзор литературы по герметизации твердооксидных электрохимических устройств. Описаны основные типы герметиков, их

преимущества и недостатки, примеры коммерческих герметизирующих материалов, используемых в высокотемпературных установках. Показано, что стеклогерметики являются оптимальными для применения в ТОТЭ герметизирующими материалами, приведены данные о влиянии введения различных оксидов на их свойства и результаты исследований в рабочих условиях ТОТЭ.

Во второй главе описаны методики синтеза стекол и получения стеклополимерных композиций, методы исследования химического и фазового состава полученных материалов, их термических свойств и поведения в контакте с функциональными материалами ТОТЭ.

В третьей главе приведены результаты и обсуждения исследований, касающихся влияния катионного состава на физико-химические свойства силикатных стекол, содержащих в составе оксиды Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , B_2O_3 и Y_2O_3 . На основании проведенных исследований выбран оптимальный состав, для которого проведены дополнительные исследования по кристаллизации и поведению в контакте с материалами электролита, анода и интерконнектора в условиях длительной выдержки при рабочей температуре.

В четвертой главе приведены результаты и обсуждения исследования влияния Y_2O_3 на термические свойства и кристаллизационную способность стекол состава $59,6\text{SiO}_2$; $11,0\text{Al}_2\text{O}_3$; $(10,6-x)\text{ZrO}_2$; $3,4\text{CaO}$; $15,4\text{Na}_2\text{O}$; $x\text{Y}_2\text{O}_3$ (где $x = 0; 2; 4; 6; 8; 10$ мас. %), рассматриваемых в качестве герметиков для среднетемпературных ТОТЭ. Определен оптимальный состав серии, приведены результаты исследования его кристаллизационной способности в контакте с различными материалами.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам проведенных исследований, которые полностью соответствуют поставленным задачам.

Все главы диссертационной работы взаимосвязаны и логично построены в соответствии с поставленными автором задачами. Выводы, сделанные автором, логично вытекают из анализа полученных экспериментальных данных, не содержат противоречий и соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Замечания и вопросы

1. В диссертации часто употребляется понятие «системы» в отношении списка оксидов, входящих в состав стекла. Такое употребление представляется сомнительным, так как в научных работах, посвященных материалам на основе стекол, под «системой» подразумевается набор из двух или трех, реже четырех, основных компонентов, тогда как остальные компоненты не являются системообразующими (например, система $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и др.). Также вызывает некоторую настороженность формат написания составов стекол: в диссертации составы отображаются в формате « $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ », тогда как формат, признанный в научной литературе по теме, включает в себя написание следующего вида: « $3,4 \text{CaO}; 4 \text{Y}_2\text{O}_3; 6,6 \text{ZrO}_2; 11,0 \text{Al}_2\text{O}_3; 15,4 \text{Na}_2\text{O}; 59,6 \text{SiO}_2$ » (от меньшего содержания компонентов к большему, без тире, через точку с запятой).

2. Не совсем понятным остается принцип, по которому был выбран исходный состав стекла: в диссертации указана ссылка на работу [133], однако эта работа не рассматривается в рамках приведенного литературного обзора. Какие особенности есть у выбранного состава?

3. В работе довольно часто используется термин «склонность к кристаллизации», автором приводятся характеристики «склонности к кристаллизации», такие как «высокая» и «низкая», однако в тексте диссертации не указано, как автор определяет склонность стекол к кристаллизации. По какой методике стекла были отнесены к той, или иной группе?

4. В Разделах 3 и 4 диссертации существует некоторая несогласованность в описании иллюстративных материалов в подрисуночной подписи. Так, для обозначения экспериментально полученных рентгенограмм в разных частях раздела используются термины «рентгенограммы», «дифрактограммы», «результаты РФА»; для обозначения дилатометрических кривых, как собственно «дилатометрические кривые», так и «температурные зависимости термического расширения»; для кривых ДСК – «данные дифференциальной сканирующей калориметрии» и «кривые ДСК». С чем связаны такие различия?

5. Подписи к составным рисункам, полученным, вероятно, методами РЭМ и ЭДРС, не дают информации для изучения и анализа изображений (например Рисунок 3.6, 3.16 и др.), что значительно усложняет чтение диссертации. Для некоторых фотографий, приведенных в качестве иллюстративного материала, отсутствуют масштабные линейки (например Рисунок 3.20), что затрудняет понимание контекста работы.

6. Представляется непонятным термин «Поведение стекла» (Рисунок 4.9). Что автор понимает под этим термином?

Заключение. Диссертация Крайновой Дарьи Андреевны «Алюмосиликатные стеклообразные материалы для герметизации твердооксидных топливных элементов» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Полученные автором результаты соответствуют Паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия по п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п.9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», п.12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

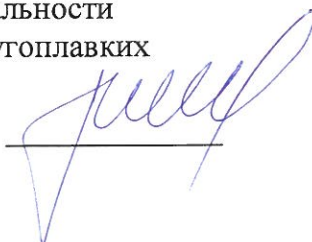
Диссертационная работа Крайновой Дарьи Андреевны «Алюмосиликатные стеклообразные материалы для герметизации твердооксидных топливных элементов», отвечает требованиям критериев 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В соответствии с п. 9 диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата наук Крайновой Дарьи Андреевны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные решения, а значит, вносит значительный вклад в развитие отрасли знаний в области твердооксидных топливных элементов.

Таким образом, диссертация Крайновой Дарьи Андреевны, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, имеет новизну и практическую значимость в части отдельных результатов исследования, а ее автор Крайнова Дарья Андреевна заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

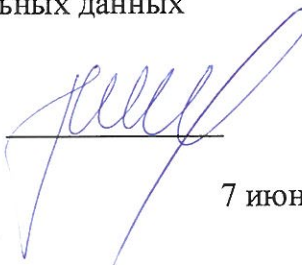
Доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

кандидат химических наук по специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
+7 (903) 5285742
shakhgildian.g.i@muctr.ru



Шахгильдян Георгий Юрьевич

Даю согласие на обработку персональных данных



Шахгильдян Георгий Юрьевич

7 июня 2024 г.

Подпись Г.Ю. Шахгильдяна заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)



д.т.н., профессор Макаров Н.А.