

ОТЗЫВ

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. В диссертационной работе Крайновой Д.А. представлены результаты исследования по влиянию добавок оксидов щелочноземельных (CaO, MgO), редких (ZrO_2 , Y_2O_3) и переходных (Cr_2O_3) металлов на термические свойства, кристаллизационную способность и химическую активность многокомпонентных щелочных алюмосиликатных стекол и их расплавов. Подобные стекла, являясь сложными структурами, представляют интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований, поскольку используются при разработке стекломалей, глазурей, резистивных, полупроводниковых и проводящих паст и т.д.. В представленной работе многокомпонентное щелочное алюмосиликатное стекло предложено использовать в качестве стеклогерметика для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), что предопределило и исследованные свойства (ТКЛР, температуры размягчения и кристаллизации стекол, фазовый и элементный состав в объеме стеклогерметика и на границе «стекло-подложка») и выбранные методики исследования (дилатометрия, ДСК, РФА, РЭМ). Исследования по влиянию добавок оксидов щелочноземельных, редких и переходных металлов на указанные свойства многокомпонентных щелочных алюмосиликатных стекол немногочисленны и носят эпизодический характер. Поэтому, с учетом перспективности использования данных стекол в качестве стеклогерметиков для ТОТЭ, выполненные исследования являются своевременными и актуальными.

Научная новизна и теоретическая значимость. Установлено влияние ряда добавок щелочноземельных, редких и переходных металлов на ТКЛР и температуру размягчения многокомпонентных щелочных алюмосиликатных стекол. Установлены закономерности кристаллизации в объеме стеклогерметика и на его границах с твердой подложкой в зависимости от состава стекла и подложки, температуры и времени выдержки, состава газовой фазы.

Практическая значимость. Получены стеклогерметики для среднетемпературных ТОТЭ на несущем аноде Ni-YSZ с использованием Fe-Ni сплава в качестве интерконнектора.

Достоверность полученных результатов. Экспериментальные данные получены с использованием комплекса современных аттестованных приборов и апробированных методик. Интерпретация полученных данных выполнена с учетом современных представлений о структуре стекла и его химической активности. Результаты исследований докладывались на международных и российских конференциях и опубликованы в ведущих отечественных и международных журналах по керамическим материалам и прикладной химии.

Объем работы. Достаточный для раскрытия заявленной цели диссертации – установления закономерностей изменения фазового состава и физико-химических свойств щелочных алюмосиликатных стекол с разной склонностью к кристаллизации в зависимости от химического состава и внешних условий; выявления оптимальных составов для применения в качестве стеклогерметиков твердооксидных топливных элементов.

Краткая характеристика основного содержания диссертации

Диссертация Д. А. Крайновой изложена на 147 страницах, включает введение, четыре главы, заключение и список литературы из 159 наименований, содержит 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 и второй главах сделан литературный обзор по герметизации высокотемпературных твердооксидных электрохимических устройств, описаны основные типы стекол, используемых в качестве стеклогерметиков, описаны методики синтеза стекол и стеклополимерных композиций, методы исследования термических свойств, элементного и фазового состава стекол.

В третьей и четвертой главах изучено влияние добавок оксидов хрома, церия и иттрия, а также соотношения оксидов щелочноземельных металлов и оксидов-стеклообразователей на термические свойства и закономерности кристаллизации в стеклах системы $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и в стеклах состава $59,6\text{SiO}_2\text{-}11,0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}10,6\text{-}x\text{)ZrO}_2\text{-}3,4\text{CaO-}15,4\text{Na}_2\text{O-}x\text{Y}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 2; 4; 6; 8; 10$ мас. %). По результатам исследований определен оптимальный состав стекла для стеклогерметика.

В заключении сформулированы основные выводы, дающие исчерпывающий ответ на поставленные цели и задачи.

Все главы диссертации Крайновой Д.А. взаимосвязаны и построены в соответствии с поставленными задачами. Выводы следуют из анализа полученных результатов, не противоречивы, соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Замечания:

1. Необоснованным является утверждение диссертанта, что «... Щелочные и щелочноземельные металлы в силикатных стеклах можно рассматривать как соответствующие силикаты ...» (стр. 74, абзац 1) и на этом основании рассчитывать термодинамические функции для оценки взаимодействия силикатного стекла с оксидом хрома.
2. Степень кристалличности состава SAN-2 (рис. 3.15), оцененная в 75%, также представляется маловероятной, так как даже в случае полного вхождения оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в состав кристаллических фаз (нефелина и диопсида), степень кристалличности не будет превышать ~60%.
3. Требуется доказательств утверждение о диффузии многозарядного иона Cr^{3+} через слой стеклогерметика. В научной литературе рассматривается, как правило, только диффузия ионов щелочных металлов и серебра. Косвенным подтверждением ошибочности представлений о диффузии хрома является характер его распределения в слое стеклогерметика (рис. 3.17): в случае диффузии должно наблюдаться монотонное уменьшение концентрации хрома при удалении от подложки.
4. В физической химии смачивающую способность принято оценивать краевым углом – термодинамической величиной, а не температурами «спекания», «сферы», «полусферы» и т.п., являющимися технологическими параметрами. Также малоинформативными являются термины и выражения типа «спекание в режиме склейки», часто встречающимися в тексте диссертации.
5. В таблицах составов в ряде случаев не указаны единицы измерения.
6. Отсутствуют публикации в ведущих российских журналах по физико-химии стекла – журналах «Физика и химия стекла» и «Стекло и керамика».

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.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая

