



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела
имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук

142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д. 2, ИФТТ РАН
Факс: +7 496 522 8160
E-mail: adm@issp.ac.ru
http://www.issp.ac.ru
ОКПО 02699796, ОГРН 1025003915243,
ИНН/КПП 5031003120/503101001

04.06.2024 № 28-36/5241-666

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИФТТ РАН,
чл.-корр. РАН А.А. Левченко



«04» июня 2024

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Актуальность работы. Разработка и совершенствование материалов и устройств для генерации электрической энергии представляется важной и востребованной с научной и экономической точек зрения задачей. Особый интерес в этой области представляют материалы для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – электрохимических устройств для получения электроэнергии из химической энергии водорода или углеводородного топлива, обладающих высоким КПД. Кроме того, выхлопы ТОТЭ более безопасны с экологической точки зрения, благодаря тому, что в ТОТЭ не

происходит сжигание топлива, а производится его электрохимическое окисление.

Рабочие характеристики ТОТЭ зависят от используемых в них материалов: большое значение имеют материалы электродов и электролитической мембраны, а также материалы, обеспечивающие герметизацию ТОТЭ: внутреннее разделение газовых потоков и изоляцию рабочего пространства ТОТЭ от внешней среды. Корректный выбор герметизирующих материалов для ТОТЭ имеет большое значение для обеспечения долговременной и стабильной работы ТОТЭ и систем на их основе.

В работе произведено детальное исследование алюмосиликатных стеклообразных герметизирующих материалов для ТОТЭ, изучены их ключевые характеристики и оценена применимость для герметизации ТОТЭ. Таким образом, представленная работа представляется актуальной и востребованной.

Научная новизна работы. В представленной работе впервые показано существование минимума склонности к кристаллизации для стёкол системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ при концентрации Y_2O_3 – 4 масс. %. Кроме того, для стеклогерметиков с низкой склонностью к кристаллизации впервые продемонстрировано влияние состава газовой фазы на интенсивность кристаллизации в области контакта стеклогерметика с металлическими интерконнектами.

Практическая значимость работы основана на том, что в работе разработаны составы стеклообразных герметизирующих материалов для трубчатых ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающих конструкций. Для высокотемпературных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции исследована система $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Для среднетемпературных ТОТЭ на несущем аноде изучены и описаны стеклогерметики системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$. Подробно описаны свойства этих материалов, процессы их кристаллизации и

взаимодействия с другими компонентами ТОТЭ. В работе продемонстрирована возможность успешного применения этих материалов для герметизации ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающих конструкций.

Структура и содержание работы

Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 147 страниц, включая 40 рисунков, 15 таблиц и список литературы из 159 наименований.

Во введении дано обоснование актуальности работы, указаны цели, научная новизна, практическая значимость работы и выносимые на защиту положения.

Глава 1 посвящена сравнению существующих стеклообразных материалов для герметизации ТОТЭ, описанию роли различных химических компонентов в управлении служебными характеристиками стеклообразных и стеклокерамических герметиков для ТОТЭ. В главе рассмотрены основные фазы, кристаллизующиеся в герметиках для ТОТЭ, показана предпочтительность тех или иных фаз с точки зрения рабочих свойств герметиков. Рассмотрены существующие на настоящий момент коммерческие герметики и показаны их ограничения.

Глава 2 посвящена описанию методов, используемых в диссертационной работе. Подробно рассмотрены метод определения фазового состава и степени кристалличности герметиков после частичной кристаллизации, метод определения термомеханических характеристик и высокотемпературного поведения герметика.

Глава 3 посвящена исследованию герметиков системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ для ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции. Исследовано влияние соотношений CaO/MgO , $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ в герметике на температуры стеклования и кристаллизации, на температуры размягчения, образования сферы и полусферы. Показан фазовый состав герметиков разного состава после термообработки,

продемонстрированы различия в фазовом составе и в ТКЛР после кристаллизации. В главе детально описано взаимодействие герметика с функциональными материалами ТОТЭ (интерконнект и электролит), выявлена диффузия хрома с поверхности стального интерконнекта через объём герметика. Представлены результаты управления свойствами герметика за счёт введения малых количеств CeO_2 и Al_2O_3 . На основе полученных результатов определён оптимальный из исследованных состав для герметизации ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции.

Глава 4 посвящена исследованию герметиков системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--Y}_2\text{O}_3$ для ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Исследованы состав с различающимся содержанием ZrO_2 и Y_2O_3 , продемонстрировано влияния содержания этих компонентов на служебные характеристики герметиков, такие как температуры стеклования и размягчения и на ТКЛР. В главе показано, что при содержании Y_2O_3 на уровне 4 масс. % полученный герметика обладает минимальной склонностью к кристаллизации в условиях контакта с инертной подложкой. Детально рассмотрены результаты взаимодействия герметика этой системы с функциональными материалами ТОТЭ.

В **Заключении** представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов определяется подтверждением полученных результатов в научных публикациях рецензируемых журналах первого и второго квартиля. Также полученные результаты согласуются с исследованиями других научных групп в опубликованных литературных источниках.

Основное содержание работы изложено в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, приравненных к журналам из списка ВАК, и тезисах докладов 11 российских и международных конференций.

К диссертационной работе есть следующие **замечания**:

1. В пункте 3.3 рассмотрена возможность добавления Cr_2O_3 к исследуемым герметикам. Мотивация использования этой добавки в работе заключается в снижении скорости диффузии ионов хрома из стального интерконнекта в объём герметика и снижении скорости образования нежелательных продуктов реакции вблизи поверхности электролита. Снижение скорости предполагается за счёт уменьшения градиента концентрации хрома в стали и в объёме герметика. В то же время, использование этой добавки приводит к тому, что в объёме герметика вблизи поверхности электролита постоянно находится большое количество ионов хрома. Следовало бы поподробнее описать мотивацию и соображения для использования этого подхода.

2. В работе не приведены данные о проводимости полученных стеклогерметиков. Эти данные были бы полезны для оценки возможных потерь электроэнергии вследствие протекания паразитных токов через стеклогерметик. Есть ли у диссертанта данные об удельном сопротивлении исследованных материалов?

3. В главе 4 рассматриваются рентгеновские дифрактограммы герметика после выдержки при $850\text{ }^\circ\text{C}$ на платиновой подложке. Из полученных данных тяжело делать выводы о кристаллизационном поведении изученных стеклогерметиков внутри ТОГЭ, то есть в контакте с металлическим интерконнектом, материалом электролита или анодом. Имеются ли данные о кристаллизационном поведении исследованных герметиков в контакте с такими материалами?

4. На рисунке 4.7 для дифрактограмм составов SZY-1 и SZY-4 отмечено положение пиков, соответствующих SiO_2 . При этом на представленных дифрактограммах отмечены лишь единичные пики, а не их серия. В такой ситуации возможна ошибочная идентификация рефлексов как соответствующих SiO_2 . Есть ли другие кристаллические фазы, возможные в этой системе, которые могут соответствовать отмеченным пикам?

5. Работу бы украсили данные о поведении склеек с использованием исследованных стеклогерметиков при термическом циклировании (запуск-остановка ТОТЭ).

Несмотря на сделанные замечания, можно заключить, что диссертация Крайновой Д.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу с высоким уровнем научной новизны и значимости научных результатов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая написана научным языком и соответствует поставленным целям и задачам.

Заключение. Диссертационная работа 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».

Таким образом, диссертация Крайновой Дарьи Андреевны «Алюмосиликатные стеклообразные материалы для герметизации твердооксидных топливных элементов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, подготовлена на актуальную тему и полностью 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, а ее автор Крайнова Дарья Андреевна заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - Физическая химия.

Доклад по диссертации был заслушан на семинаре «Физика дефектов», проведенном в ИФТТ РАН 17 мая 2024 г., а отзыв на диссертацию был обсужден и одобрен на заседании ученого совета ИФТТ РАН 3 июня 2024 г.

Составитель отзыва:

Жигачев Андрей Олегович, кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, старший научный сотрудник Лаборатории спектроскопии дефектных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2, zhigachev@issp.ac.ru, +7(953)724-15-68.

« 3 » июня 2024



А.О. Жигачев

Согласен на обработку персональных данных

« 3 » июня 2024



А.О. Жигачев

Подпись А.О. Жигачева заверяю:

Ученый секретарь ИФТТ РАН, к.ф.-м.н.



А.Н. Терещенко

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2, телефон +7(496)52-219-82

Электронная почта: adm@issp.ac.ru, сайт: <http://www.issp.ac.ru/>