

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26.06.2024 № 47

О присуждении Крайновой Дарье Андреевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Алюмосиликатные стеклообразные материалы для герметизации твердооксидных топливных элементов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 19 апреля 2024 г., протокол заседания №47 П, диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель, Крайнова Дарья Андреевна, «21» октября 1994 года рождения, в 2017 г. окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», в 2019 г. окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология». В период с 2020 по 2021 гг. обучалась в очной аспирантуре федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (02.00.04 Физическая химия).

В настоящее время соискатель работает в должности младшего научного сотрудника центра компетенций «Полимерные материалы» федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических производств федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук Кузьмин Антон Валериевич, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет», кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических производств, доцент.

Официальные оппоненты:

Шардаков Николай Тимофеевич, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии стекла, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»;

Шахгильдян Георгий Юрьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук, г. Черноголовка, в своем положительном отзыве, подписанном Андреем Олеговичем Жигачевым, кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории спектроскопии дефектных структур и утвержденном директором Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук, доктором физико-математических наук, чл.-корр. РАН Левченко Александром Алексеевичем, указала, что диссертационная работа Крайновой Д.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу с высоким уровнем научной новизны и значимости научных результатов. 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. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая написана научным языком и соответствует поставленным целям и задачам. Полученные автором результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а также требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Соискатель имеет 21 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликовано 17 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 работ. В диссертацию включены результаты, полученные автором лично, авторский вклад в публикации составляет 22 стр. (2,54 п.л.). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. Крайнова Д. А., Влияние оксида церия на свойства стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов / Д. А. Крайнова, С. Т. Жаркинова, Н. С. Саетова, А. А. Расковалов, А. В. Кузьмин, В. А. Еремин, Е. А. Шерстобитова, С. В. Першина, М. В. Дяденко, Xiaoa Zhang, Shengling Jiang // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т.90. – №. 8. – С. 1047-1053. (7 с./3 с.)

2. Saetova N. S. Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells / N. S. Saetova, D. A. Krainova, A. V. Kuzmin, A. A. Raskovalov, S. T. Zharkina, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, N. I. Moskalenko, M. V. Ananyev, M. V. Dyadenko, S. Ghosh // J. Mat. Sci. – 2019. –V. 54. – №. 6. –P. 4532-4545. (14 с./7 с.)

3. Krainova D. A. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition / D. A. Krainova, N. S. Saetova, A. V. Kuzmin, A. A. Raskovalov, V. A. Eremin, M. V. Ananyev, R. Steinberger-Wilckens // Ceram. Int. – 2020. –V. 46. – №. 4. –P. 5193-5200. (8 с./3 с.)

4. Krainova, D. A. Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres / D. A. Krainova, N. S. Saetova, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, I. G. Polyakova, A. V. Kuzmin // Ceram. Int. – 2021. –V. 47. – №. 7. –P. 8973-8979. (7 с./3 с.)

5. Крайнова Д. А. Влияние добавок оксида хрома на стабильность стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов / Д. А. Крайнова, Н. С. Саетова, А. С. Фарленков, С. А. Беляков, А. В. Кузьмин // Журнал прикладной химии. –2021. – Т. 94. –№. 3. – С. 338-345. (8 с./3 с.)

6. Krainova D. A. Behaviour of 54.4 SiO₂-13.7 Na₂O-1.7 K₂O-5.0 CaO-12.4 MgO-0.6 Y₂O₃-11.3 Al₂O₃-0.9 B₂O₃ HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres / D. A. Krainova N. S. Saetova, I. G. Polyakova, A. S. Farlenkov, D. A. Zamyatin, A. V. Kuzmin // Ceram. Int. – 2022. – V. 48. – №. 5. – P. 6124-6130. (7 с./3 с.)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1) Школьников Евгений Васильевич, доктор химических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, профессор кафедры химии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета им. С.М. Кирова. Замечания и вопросы: 1. В тексте автореферата, основных положениях (стр. 7) и выводах (стр. 19) используются термины «степень кристалличности стекла», «высокая и низкая склонность к кристаллизации», «химическая стабильность». Однако количественные данные и способ определения этих величин не приведены. 2. Не обсуждается существенная для физической химии связь реакционной и кристаллизационной способности компонентов при синтезе стеклогерметиков и соединяемых материалов при высокотемпературной эксплуатации с их строением, с стереохимической конфигурацией структурных единиц полимерных стекол.

2) Нечаев Григорий Викторович, кандидат химических наук, научный сотрудник Отдела функциональных материалов для химических источников энергии Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН. Замечания и вопросы: 1. Оценивались ли автором электропроводящие свойства синтезированных стекол? Диэлектрические свойства стеклогерметика являются весьма важной его характеристикой с точки зрения практики наряду с КЛТР и химической инертностью. 2. Чем можно объяснить сохранение стеклообразной структуры для состава SZY-3, при том что составы с меньшим и большим содержанием оксида иттрия (SZY-2, SZY-4) в тех же условиях кристаллизуются (рисунок 7)? 3. Проводились ли контрольные выдержки герметика SZY-3 на инертной подложке в виде тонких слоев, а не спрессованной таблетки? Это позволило бы выявить роль диффундирующих ионов металлов в образовании

кристаллических фаз на границе герметик – анод (интерконнектор). 4. На рисунке 7 не приведена рентгенограмма для состава SZY-2, хотя в подписи к рисунку она упомянута.

3) Левицкий Иван Адамович, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, профессор кафедры технологии стекла и керамики, Дяденко Михаил Васильевич, кандидат технических наук, доцент, начальник научно-исследовательской части учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». Замечания и вопросы: 1. Неясно почему соискателем наименование изучаемых стеклообразных систем выполнено не в соответствии с основными постулатами химии стекла? Так, при построении полного наименования системы сначала должны перечисляться оксиды одновалентных элементов (Li_2O , Na_2O , K_2O и др.), затем двухвалентных, далее – оксиды RmOn . 2. В работе часто упоминается исследование влияния оксидов на кристаллизационную способность методом рентгенофазового анализа. Однако кристаллизация стекол в классическом понимании изучается методом градиентной кристаллизации, а метод рентгенофазового анализа дает лишь количественную и качественную информацию о наличии кристаллических фаз в образцах синтезированных стекол, то есть позволяет оценить склонность стекол к кристаллизации при формовании. Почему для оценки степени закристаллизованности образцов стекол в определенных температурно-временных интервалах не использовался метод градиентной кристаллизации? 3. Стр.15: вызывает сомнение, что оксид иттрия выступает в качестве стеклообразователя, так как для этого он должен иметь координационное число 3 или 4 в соответствии с теорией Захариасена. Проводились ли соискателем научные исследования по подтверждению того, что оксид иттрия может выступать в качестве стеклообразователя?

4) Тюрнина Наталья Геральдовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений и материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. Замечания и вопросы: 1. В тексте автореферата используются термины «стекло», «стеклогерметик», «герметик», «стеклокерамика» применительно к одним и тем же составам стекол. Хотелось бы уточнить, что соискатель понимает под каждым из терминов или использует их как синонимы. 2. При описании содержания 2

главы говорится, «что были получены стеклополимерные композиции». Однако ни где, ни в выводах, ни в положениях, выносимых на защиту, ни в заключении, про стеклополимерную композицию не упоминается. Хотелось бы понять, что это за композиция, как была получена и какими свойствами обладает. 3. На стр. 12 говорится, что «Введение оксида церия приводит к значительным различиям в ходе дилатометрических кривых стекла и стеклокерамики (рис. 1б)». Однако, если посмотреть на ход кривых на рисунке 1б, то можно отметить, что только добавка 0,61 CeO_2 приводит к различиям в дилатометрических кривых стекла и стеклокерамики. Как соискатель может пояснить данный факт? 4. На рисунке 2 степень кристалличности образца после 125 часов термообработки примерно на 6 процентов ниже, чем степень кристалличности образца после 250 часов термообработки, в то время как значения ТКЛР имеют практически одинаковые значения. Как соискатель объясняет этот факт?

5) Снытников Павел Валерьевич, доктор химических наук, заведующий отделом гетерогенного катализа, руководитель центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики» Института катализа СО РАН. Вопрос: исследования химического взаимодействия и интенсивность фазообразования в области контакта стеклогерметика с функциональными материалами топливного элемента проводили при температурах и газовых средах, моделирующих рабочие условия ТОТЭ. Скажутся ли на полученных результатах электрохимические процессы, которые протекают при реальных условиях работы твердооксидных топливных элементов?

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в области исследований физико-химических свойств стекол, и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации. Выбор ведущей организации обосновывается тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Крайновой Дарьи Андреевны, а также наличием компетентных специалистов в области материалов герметизации твердооксидных топливных элементов, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложено использование термодинамических расчётов для прогнозирования взаимодействия стеклогерметиков с сочленяемыми материалами, в частности хромсодержащими сплавами;

предложено объяснение роли оксида иттрия в сетке (структуре) алюмосиликатных стекол и процессах образования кристаллических фаз;

разработаны стеклообразные материалы подходящие для применения в качестве герметиков для твердооксидных топливных элементов трубчатой конструкции двух типов – с несущим анодом и электролитом;

доказана перспективность применения стеклообразных материалов в качестве герметиков для ТОТЭ.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что процессы кристаллизации в стеклогерметиках с низкой склонностью к кристаллизации в значительной степени зависят от материала, в контакте с которым находится герметик, и атмосферы (окислительная/восстановительная);

применительно к проблематике диссертации эффективно использован комплекс современных взаимодополняющих методов аттестации и исследования образцов – рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионный анализ, сканирующая электронная микроскопия, высокотемпературная оптическая микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная дилатометрия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия;

изложены данные по поведению стеклогерметиков с высокой и низкой склонностью к кристаллизации в зависимости от сочленяемых материалов и атмосфер, а также изменению их термического коэффициента линейного расширения;

изложены основные подходы и необходимые методы исследований для разработки герметизирующих материалов;

раскрыта проблема разработки подходящих составов стеклогерметиков с требуемым набором свойств для применения в твердооксидных топливных элементах, разрабатываемых в России;

изучено влияние химического состава и внешних факторов на изменения фазового состава и физико-химических свойств щелочных алюмосиликатных стекол с разной склонностью к кристаллизации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены оптимальные составы стеклогерметиков для применения в трубчатых твердооксидных топливных элементах с несущей керамической основой;

с использованием оптимальных составов стеклогерметиков **созданы** лабораторные образцы конструкций из нескольких единичных элементов ТОТЭ;

представлены возможности получения надежного соединения единичных элементов ТОТЭ с помощью стеклообразных герметизирующих материалов представленных в работе.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств исследуемых материалов;

теория (представленные выводы теоретического характера) согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идея базируется на обобщении современного опыта теории и практики ведущих зарубежных и российских исследований в области разработки герметизирующих стеклообразных материалов;

использованы сравнения данных, полученных в диссертационной работе, и имеющихся в литературе данных о влиянии химического и фазового составов на свойства рассматриваемых материалов;

установлено соответствие результатов, полученных в данной диссертационной работе, представленным сведениям в известных работах других авторов.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, синтезе материалов и выполнении части экспериментальных работ, обработке и анализе экспериментальных данных, их интерпретации, выступлении с докладами на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами.

Диссертация охватывает вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

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.12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

1. Степень кристалличности герметика не доходит до 100%, почему?

2. Какое взаимодействие компонентов происходит в контакте герметика с интерконнектором, какая реакция химическая?

3. Есть ли закономерность изменения коэффициента расширения от содержания оксида иттрия или закономерности нет и вы просто наблюдаете некоторые значения, которые измерили в соответствии с составом?

4. Коэффициент термического расширения понижается в интервале от 4 до 6 мас.% оксида иттрия, а потом начинает расти. С чем экстремальное поведение коэффициента расширения связано?

Соискатель Крайнова Д.А. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела свою аргументацию:

1. Скорее всего, катионов, которые участвуют в образовании фаз достаточно только для 75% кристалличности.

2. Происходит реакция образования силиката железа за счет реакции между ионами железа с поверхности сплава и кристаллами оксида кремния, которые образуются на границе материалов.

3. Мы считаем, что закономерность есть. 4% здесь считаем граничной концентрацией, до которой, составы, во-первых, обладают низкой склонностью к кристаллизации, во-вторых, здесь он выступает в качестве стеклообразователя. И здесь ТКЛР повышается вполне закономерно, это просто граничная концентрация и такое часто встречается в разных системах, что оксид до какой-то концентрации имеет одно влияние, а после какой-то концентрации имеет другое влияние.

4. С большими изменениями в сетке стекла. За счет того, что он меняет роль, он встает в другие позиции.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно обоснованное решение научной задачи,

имеющей значение для развития физической химии – установление закономерностей изменения фазового состава и физико-химических свойств щелочных алюмосиликатных стекол с разной склонностью к кристаллизации в зависимости от химического состава и внешних условий; выявление оптимальных составов для применения в качестве стеклогерметиков твердооксидных топливных элементов.

На заседании 26 июня 2024 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии в части получения новых знаний о многокомпонентных материалах для герметизации ТОТЭ на основе алюмосиликатных стекол, присудить Крайновой Д.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 5 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 20, против 0.

Председатель

диссертационного
совета



Жеребцов Дмитрий Анатольевич

Ученый секретарь
диссертационного
совета

Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 26 июня 2024 г.