

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации
Кузенова Сергея Ризабековича

на тему «Оптимизация ванадиевых сплавов для создания мембран, обладающих высокопроизводительным переносом водорода», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 — Материаловедение.

Диссертация Сергея Ризабековича Кузенова представляет собой научно-квалифицированную работу в области материаловедения мембранных материалов и посвящена изучению переноса водорода сквозь сплавы на основе ванадия. Эта работа является продолжением и развитием многолетних исследований, успешно проводимых в ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургском государственном университете телекоммуникаций имени профессора М.А. Бонч-Бруевича». В течение многих лет здесь активно изучают мембраны, предназначенные для выделения особо чистого водорода.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что ее цель находится в рамках задач современного водородного материаловедения, связанных с развитием водородной энергетики, что требует разработки экономически обоснованных, экологических чистых и технологически надежных методов извлечения водорода с низким уровнем примесей (не более 1ppm). Потребность в сверхчистом водороде в наукоемких технологиях высока и продолжает нарастать.

В настоящее время большая часть водорода производится путем паровой конверсии метана с использованием природного газа в качестве сырья. Водород, полученный таким способом, традиционно очищается с помощью дорогостоящих палладиевых мембран, таких как Pd₇₇Ag₂₃ (ат.%).

Высокая стоимость палладиевых мембранных сплавов и их недостаточная химическая стойкость вынуждают искать более экономичные и высокопроизводительные альтернативы для извлечения особо чистого водорода.

Ванадий является привлекательным мембранным материалом для получения особо чистого водорода. Его проницаемость для водорода намного выше, чем у других металлов. Среди популярных тем исследований, связанных с ванадиевыми мембранами, можно выделить следующие: выбор оптимальных материалов, методы покрытия, проблемы циклической деградации и другие.

По понятным причинам существующие исследования сосредоточены на измерениях параметров водородопроницаемости, однако для инженерного применения также требуется подробная информация о растворимости водорода в мембранных сплавах.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций имени профессора М.А. Бонч-Бруевича» ЦНИИ КМ «Прометей»		
ДОУ	Вх. № 3652/17	в ДЕЛО
	«15» 11 2024г.	№
	Осн. 6 л.	подп.
Прин		

Таким образом, актуальной задачей является разработка мембранного сплава на основе металлов пятой группы с характеристиками, по крайней мере, эквивалентными сплавам Pd (например, Pd₇₇Ag₂₃), и способностью противостоять разрушениям, вызванным охрупчиванием, во время длительной работы с прерывистым нагревом и давлением, а также окислению поверхности мембраны в типичных рабочих условиях.

В своей диссертационной работе С. Р. Кузенов успешно справился с рядом важных задач: Экспериментально определил изотермы равновесного давления водорода в зависимости от концентрации водорода, растворенного в металлах, для системы H₂ – V-Fe. На основе этих данных были рассчитаны константы растворимости водорода в сплавах V-Fe, а также их зависимость от температуры и содержания легирующего элемента.

Исследовал поток водорода, проникающий сквозь мембраны из сплавов ванадия с различным содержанием железа. В результате были получены параметры переноса водорода в этих сплавах, включая коэффициенты диффузии.

Определил оптимальный температурный режим работы мембран из сплавов ванадия, покрытых защитно-каталитическим палладиевым слоем. Это позволяет мембранам функционировать длительное время без значительного снижения производительности.

Обращает на себя внимание большой объем экспериментальной работы, выполненной С. Р. Кузеновым. В ходе работы использовал современные методы исследования. Исследования проводились методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа, водородопроницаемости, Сивертса и др.

Обработка экспериментальных и расчетных данных проведена грамотно, с учетом современных требований к физико-химическим исследованиям. Комплексный подход к исследованию взаимодействия водорода с материалами и современная приборная база обеспечили **достоверность полученных результатов** и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация имеет классический формат и состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и изложена на 188 страницах основного текста, включая 7 таблиц, 68 рисунков и библиографического списка, содержащего 147 литературных источников.

К наиболее значимым и новаторским результатам исследования относятся:

1. Данные о системе H₂-V-kFe: В ходе работы были собраны данные PCT для системы H₂-V-kFe, где $0 \leq k \leq 13.1$ ат.%. Эти данные охватывают широкий

диапазон температур от 250 до 450°C, давлений от 10^{-5} до 1.3 МПа и концентраций растворённого водорода Н/М от 0.004 до 0.65. Из этих данных были определены значения константы растворимости водорода в исследуемых сплавах К и ее зависимость от температуры и содержания железа.

2. Выявление влияния легирования: Полученные данные позволили установить, что легирование ванадия железом значительно снижает растворимость водорода.

3. Специфика растворения водорода в сплавах V-kFe: Было обнаружено, что железо как легирующий элемент влияет на особенности растворения водорода в сплавах. Раствор водорода становится идеальным при концентрации, близкой к насыщению, если содержание железа в сплаве составляет $k \geq 7.1$ ат.%. Для сравнения, в чистом ванадии идеальный раствор достигается только при разбавлении $H/M \approx 0.05$.

4. Механизм снижения растворимости: Легирование ванадия железом снижает растворимость водорода за счет роста энтальпии растворения, при этом практически не влияя на предэкспоненциальный множитель константы растворимости в системе H_2 -V-kFe.

5. Экспериментальные данные по диффузии водорода: Были получены экспериментальные данные о плотности проникающего потока водорода сквозь мембраны из сплавов V-kFe с содержанием железа от 3.5 до 13.1 ат.%, в диапазоне температур от 300 до 450°C и давлений от 0.1 до 0.8 МПа. На основе этих данных были определены значения и температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода в исследуемых сплавах.

6. Влияние легирования на диффузию: Увеличение степени легирования приводит к повышению барьера диффузии водорода в сплавах V-Fe. Однако в диапазоне температур от 300 до 450°C значения коэффициентов диффузии водорода остаются сопоставимыми с коэффициентом диффузии в чистом ванадии.

7. Поведение проникающего потока: Было установлено, что проникающий поток H_2 через все исследуемые мембраны из сплавов V-Fe в диапазоне температур от 300 до 450°C и давлений от 0.1 до 0.8 МПа всегда подчиняется закону $j \sim (P_{in}^{0.5} - P_{out}^{0.5})$, независимо от того, является ли раствор идеальным. Кроме того, процессы на поверхности каталитического покрытия не оказывают значительного влияния на проникающий поток водорода через все исследуемые мембраны в указанном диапазоне температур и давлений.

8. Скорость снижения проникающего потока: Были получены экспериментальные данные о скорости снижения проникающего потока через мембраны из ОЦК-сплава ванадия с палладиевым покрытием в зависимости от температуры работы мембран в условиях, близких к практическим. Скорость снижения проникающего потока водорода через исследуемые образцы демонстрирует сильную температурную зависимость,

сравнимую с температурной зависимостью процесса взаимной диффузии между ванадием и палладием.

9. Температурный диапазон: На основе представленных данных о скорости снижения проникающего потока водорода через мембраны из ОЦК-сплава ванадия с палладиевым покрытием был определен температурный диапазон, в котором указанные мембраны могут работать без существенного снижения производительности в течение 18000 часов эксплуатации.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. В диссертационной работе нет общего заключения по обзору литературы.
2. В автореферате и диссертации на дифрактограмме сплава V-13,1Fe необходимо было представить кривые интенсивности, характерных для чистого ванадия и сплавов V-kFe.
3. В главе 2 на стр. 72 автор сообщает что, были определены размеры зёрен сплавов V-kFe в соответствии с ГОСТ 5639-82. К сожалению, автор не предоставил эти данные в виде таблицы.
4. В своих работах «Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation» (M.D. Dolan, Journal of Membrane Science, 2010, 362, 12–28) и «Alloying Effects of Fe and Al on Formation and Decomposition Temperatures of Vanadium Hydride, V₂H» (R. Kawai, et al., May 2017, International Journal of Hydrogen Energy, 42(35)) авторы утверждают, что никель является самым сильным подавителем растворимости водорода в ванадии. За ним следуют кобальт, железо и хром в порядке убывания их способности. Возникает вопрос, какой металл — Ni или Fe — оказывает наиболее сильное влияние на снижение растворимости водорода в ванадии?
5. В главе 3 на стр.86. Вы пишете что, систематическое исследование растворимости водорода в разупорядоченных сплавах V-Fe является одной из основных целей данной диссертации. Однако нет подтверждения того, что эти сплавы действительно имеют разупорядоченную структуру.
6. Обращает на себя тот факт, что палладий и железо практически одинаково влияет на рост энтальпии растворения водорода в ванадии. С чем это связано?
7. Равновесная растворимость водорода в сплаве V-Fe зависит от количества циклов насыщения водородом и приложенного давления?
8. Изменяются ли свойства границы раздела пленка-подложка в присутствии водорода
9. Формируются ли химические соединения со стороны палладиевого покрытия
10. Для повышения эффективности экспериментальных исследований, решения прикладных задач необходимы математические модели взаимодействия водорода с материалами. К сожалению, автор не предложил

модель или хотя бы гипотезу, описывающую процесс диффузии водорода в V-Fe.

11. Как влияет наличие химически активных компонентов газовой смеси, таких как CO, N₂ и H₂S, на каталитическую активность палладиевого покрытия?

12. В выводах отмечено, что на основании исследований разработан оптимальный состав сплава. Планируется ли разработка ТУ на сплав или оформление результатов в виде заявки на изобретение.

В завершении следует указать на некоторую торопливость в оформлении работы. В бумажном варианте диссертации отсутствуют страница со списком литературы [10-24] и страница 187, в то время как в электронном варианте эти страницы есть.

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационное исследование С. Р. Кузенова выполнено на высоком экспериментальном и аналитическом уровне. В работе содержатся решения задач, имеющих теоретическое и практическое значение для развития в области материаловедения мембранных сплавов. Представленные в работе результаты исследования достоверны, интерпретация результатов, выводы и заключения обоснованы. Полученные результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области материалов на основе ванадия.

Работа получила хорошую апробацию, ее результаты доложены на всероссийских и международных конференциях. По теме диссертационной работы опубликованы в 13 печатных работах, в том числе в 3 статьях в тематических международных журналах, квартиля Q1, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 2 статьях журналов, включенных в перечень ВАК РФ, 8-в других научных изданиях и материалах конференции.

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Заключение

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.17 — Материаловедение по следующим пунктам: п.5. Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды, п.12. Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий, п.16. Создание

металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.

Таким образом, по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики диссертационная работа Кузенова Сергея Ризабековича «Оптимизация ванадиевых сплавов для создания мембран, обладающих высокопроизводительным переносом водорода» отвечает требованиям пп, 9 - 11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013г. в действующей редакции, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, Кузенов Сергей Ризабекович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 — Материаловедение.

Официальный оппонент, старший научный сотрудник,
кандидат химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
(ИМЕТ УрО РАН).
(620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, +7(343)20123456, E-mail:
n_sidorov@mail.ru)


Сидоров
Николай Иванович

Подпись ст.н.с. лаборатории высокоэнтропийных сплавов ИМЕТ УрО РАН,
к.х.н. Сидорова Н.И. подтверждаю
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН
к.х.н.



П.В. Котенков

Я, Сидоров Николай Иванович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Кузенова Сергея Ризабековича, и их дальнейшую обработку.


Сидоров Николай Иванович

18.11.2024 г.