

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора, профессора кафедры информационных и управляющих систем ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» Сергея Германовича Тихомирова на диссертацию Лебедева И.В. на тему: «Моделирование структуры, свойств и процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям: 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий» и 05.13.18 – «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ»

Актуальность темы работы

В настоящий момент развитие многих отраслей науки и промышленности требует создание новых функциональных композиционных материалов, обладающих заданными свойствами.

Получение новых функциональных композиционных материалов связано с необходимостью проведения большого количества экспериментов, что существенно увеличивает затраты времени и ресурсов. Это обусловлено тем, что в настоящий момент не существует четкого понимания взаимосвязи между условиями получения, физическими свойствами и структурой функциональных композиционных материалов.

Среди новых функциональных композиционных материалов стоит выделить гибридные кремний-резорцинол-формальдегидные и кремний-углеродные аэрогели.

Интенсификация процесса получения композиционных материалов с заданными свойствами требует проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием методов математического моделирования.

Предметом исследования диссертационной работы Лебедева И.В. являются разработка процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей. В процессе выполнения работы им исследованы влияние разбавления, соотношения компонентов и температуры старения на формирование структуры изучаемых аэрогелей, подобраны параметры ведения процессов гелирования, сверхкритической сушки, пиролиза. Кроме того, проведены аналитические исследования полученных экспериментальных образцов, на основе которых предложен механизм структурообразования кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Автором разработаны лабораторные методики по получению изучаемых аэрогелей и отдельные главы лабораторного регламента по получению кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей.

Разработаны клеточно-автоматные модели, которые позволяют генерировать модельные структуры кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей. Предложена методика, которая позволяет прогнозировать свойства аэрогелей (теплопроводность, модуль Юнга) на основе сгенерированных ранее модельных структур.

Все это позволяет существенно сократить объем экспериментальных исследований, необходимых для разработки новых функциональных композиционных материалов. Это дает основание утверждать, что тема диссертационной работы Лебедева И.В. является актуальной в научном и практическом планах.

Актуальность диссертационной работы также подтверждается тем, что работа выполнялась в рамках международного проекта при поддержке Министерства образования и науки РФ, который посвящен разработке улучшенных функционализированных кремниевых аэрогелей и полученных на их основе углеродных композитов. Это является дополнительным подтверждением востребованности представленной темы в международном научном сообществе и ее актуальности в рамках развития международной наукоемкой промышленности.

Основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 156 наименований. Общий объем составляет 253 страницы печатного текста, включая 12 таблиц и 84 рисунка.

Во введении отражена и обоснована актуальность представленной работы, показана ее новизна и практическая значимость. Приведены цель и задачи исследования, отмечен личный вклад автора, указаны сведения об апробации работы.

В первой главе работы проведен обзор научно-технической литературы, выявлены актуальные проблемы в изучаемой предметной области. Глава разделена на три части. В первой части рассмотрены основные типы существующих аэрогелей, их характеристики, особенности, области применения. Вторая часть главы посвящена изучению существующих методов получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей. В последней части рассматриваются различные методы моделирования структур аэрогелей и прогнозирования их свойств. Глава заканчивается постановкой целей и задач исследования.

Вторая глава работы посвящена экспериментальным исследованиям процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей и исследованию их свойств. Изучено влияние разбавления, соотношения компонентов и температуры старения на формирование структуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Изучен процесс пиролиза кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей.

и его влияние на структуру получаемых кремний-углеродных аэрогелей. Обоснован выбор параметров ведения процессов гелирования и сверхкритической сушки для кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и температурного режима пиролиза при получении кремний-углеродных аэрогелей. Разработаны технологические схемы получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием термообработки и без термообработки. Разработаны лабораторные методики по получению кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей, а также отдельные главы лабораторного регламента по получению кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей.

Третья глава посвящена разработке клеточно-автоматных моделей, которые позволяют получить модельные структуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Синтезированы две модели: модель на основе метода перекрывающихся пор и модель на основе ограниченной диффузией кластер-кластерной агрегации (DLCA). Приведено описание моделей и алгоритмов, сформулированы допущения, принятые при моделировании и границы их применения. С использованием разработанных моделей проведен вычислительный эксперимент по получению модельных структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Проведена оценка адекватности полученных модельных структур. Осуществлено сравнение разработанных моделей, сформулированы их достоинства и недостатки, а также рекомендации по их применению.

Четвертая глава посвящена разработке клеточно-автоматной модели, которая позволяет получать модельные структуры кремний-углеродных аэрогелей на основе ранее полученных модельных структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Приведено описание разработанной модели и алгоритма, сформулированы допущения модели и границы ее применения. С использованием разработанной модели проведен вычислительный эксперимент по получению модельных структур кремний-углеродных аэрогелей. Исходные модельные кремний-резорцинол-формальдегидные структуры получены с помощью моделей – на основе метода перекрывающихся пор и метода DLCA. Проведена оценка адекватности полученных модельных структур.

Пятая глава посвящена разработке моделей прогнозирования свойств исследуемых аэрогелей на основе полученных ранее модельных структур – теплопроводности и модуля Юнга. Приведено описание разработанных моделей и алгоритмов, сформулированы допущения моделей и границы их применения.

Выводы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Научная новизна исследования и полученных результатов

Разработан процесс получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, изучено влияние технологических параметров, в частности, разбавления, соотношения компонентов и температуры старения на формирование структуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и их вторичных кластеров, подобраны параметры ведения процессов гелирования, сверхкритической сушки.

Изучен процесс пиролиза кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и его влияние на структуру кремний-углеродных аэрогелей.

Разработаны оригинальные клеточно-автоматные модели для генерации структур гибридных кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей на основе метода ограниченной диффузией кластер-кластерной агрегации и метода перекрывающихся пор, отличающиеся от ранее существующих моделей тем, что при моделировании учитывается наличие вторичных кластеров различного размера для органической и неорганической составляющих, что более полно соответствует реальной физико-химической природе гибридных аэрогелей и позволяет использовать эти модельные структуры как на нано-, так и на мезоуровне в дальнейших расчетах теплопроводности, механических свойств, заменяя натуральный эксперимент вычислительным.

Разработана оригинальная клеточно-автоматная модель для генерации структур кремний-углеродных аэрогелей, в которой использованы данные по структуре кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и алгоритм удаления резорцинол-формальдегидной составляющей вдоль границы "вещество-пора" с вероятностью, рассчитанной по построенной эмпирической зависимости, что позволяет отразить процесс замены кластера одного вещества на неравноценный кластер другого вещества (процесс пиролиза) с изменением характера распределения пор по размерам.

Проанализированы зависимости теплопроводности и механических свойств от структуры и состава аэрогелей на основании вычислительного эксперимента по оригинальным клеточно-автоматным моделям позволяющим учитывать гетерогенную структуру аэрогеля, состоящую из пор, наполненных воздухом, и твердого каркаса органической и неорганической составляющих и их физико-механических свойств.

Практическая значимость

Разработаны лабораторные методики по получению кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей и отдельные главы лабораторного регламента по получению кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, включая принципиальную технологическую схему процесса.

Создан комплекс программ для проведения вычислительных экспериментов, который включает в себя следующие модули: 1) модуль генерации пористых структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с помощью двух моделей: модель на основе метода перекрывающихся пор и метода DLCA; 2) модуль генерации пористых структур кремний-углеродных аэрогелей; 3) модуль расчета теплопроводности; 4) модуль расчета механических свойств.

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов

Достоверность обеспечивается большим объемом экспериментальных исследований структур кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей с использованием общепринятых аналитических методов и современного оборудования; тестированием предлагаемых в работе моделей и алгоритмов на ряде модельных задач; сопоставлением результатов моделирования с экспериментальными данными.

Замечания и вопросы:

1. Материал главы 1 (Литературный обзор) не носит критический характер. Очевидно, что целью данной главы является выявление недостатков, присущих известным подходам к методам получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей, к моделированию их структур и к прогнозированию теплопроводности и механических свойств аэрогелей. При этом на основании проведенного анализа должны быть определены цель работы и поставлены задачи диссертационного исследования. Однако анализ материалов главы не позволяет определить их однозначно.
2. В таблице 2.1 (стр 59) неверно приведена нумерация образцов. В работе синтезировались образцы 4-6 а не 5-7.
3. Не ясно почему при синтезе аэрогелей мольное соотношение реагентов оставалось неизменным. Изменялось только мольное соотношение растворителей. В тоже время изменение соотношений реагентов должно существенным образом влиять на структуру и технические свойства аэрогелей.
4. На стр. 87 диссертации утверждается, что осуществлено исследование процесса получения КРФ и КУ аэрогелей на конечные характеристики материала: температуру старения, температуру пиролиза, степень разбавления. Однако данные параметры не являются характеристиками аэрогелей.
5. Не понятно как эмпирически определен диаметр вторичных кластеров органических и неорганических веществ? (стр. 92)

6. Не очевидным является утверждение автора о адекватности разработанных моделей. Например, погрешность модели на основе метода DLCA составляет 17% отн при этом для оценки модели использовались лишь данные 6 экспериментов.
7. При использовании модели, полученной методом перекрывающихся пор необходимо определение функций распределения пор по размеру. Каким образом они получены? (стр.90, стр. 105)
8. В выводах третьей главы утверждается, что для оценки адекватности использовались данные полученные в результате проведения 144 вычислительных экспериментов. Однако в диссертации приводятся лишь данные 12 экспериментов.
9. Для того чтобы подобрать структуру аэрогеля, соответствующую требуемым коэффициенту теплопроводности и модулю Юнга, необходимо установить связь между структурами аэрогелей с различными составами и условиями их получения. Что в рамках данного исследования не сделано.

Вместе с тем, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Основное содержание диссертации с достаточной полнотой отражено в 9 публикациях автора, включающих 6 статей в рецензируемых научных журналах по перечню ВАК и апробированы на научных конференциях и семинарах. Кроме того, автором получено 5 свидетельств о регистрации программы для ЭВМ.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Лебедева И.В. «Моделирование структуры, свойств и процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей» является научно-квалификационной работой, обладающей научной новизной и практической ценностью, в которой разработаны научно-обоснованные технические и технологические решения по разработке процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей, разработаны модели для генерации структур исследуемых аэрогелей и прогнозирования их теплопроводности и модуля Юнга.

Диссертационная работа Лебедева И.В. соответствует паспорту специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий в части: Совершенствование аппаратного оформления технологических процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения, использование особенностей нестационарных режимов с позиции экологической безопасности и надежности химических процессов и производств (формула специальности); исследование тепловых процессов в технологических

аппаратах и технологических схемах, исследования массообменных процессов и аппаратов (область исследования) и паспорту специальности 05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ в части: Применение математического моделирования, численных методов и комплексов программ для решения научных и технических, фундаментальных и прикладных проблем (формула специальности); реализация эффективных численных методов и алгоритмов в виде комплексов проблемно-ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента и разработка систем компьютерного и имитационного моделирования (область исследования).

Диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Лебедев Игорь Витальевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий и 05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ.

Официальный оппонент
Профессор кафедры информационных и
управляющих систем
ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный
университет инженерных технологий»,
д.т.н., профессор

Сергей Германович Тихомиров

Адрес: 394036, Россия, г. Воронеж, проспект Революции, д. 19
Тел. 8(473) 255-38-75
Адрес электронной почты: kafasu@vsuet.ru

