

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кубеновой Маржан Маликовны на тему «Термоэлектрические свойства нанокристаллических сульфидов меди, допированных натрием», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность работы. Проблема получения экологически чистых источников энергии актуальна уже многие годы, и с ростом потребления энергоресурсов становится всё более острой. Одним из таких источников, в частности, являются термоэлектрические генераторы, подчас способные составить конкуренцию привычным тепловым двигателям. Естественным желанием является увеличение КПД таких генераторов, определяемый термоэлектрической добротностью ZT материала. Термоэлектрическая добротность тем выше, чем выше электропроводность термоэлектрического материала и чем ниже его теплопроводность. Снижение теплопроводности при сохранении высокой электропроводности возможно путём наноструктурирования исходного термоэлектрического материала. Однако, конечный материал оказывается часто гетерофазным, что существенно осложняет контроль над его свойствами. Тем важнее является задача экспериментатора управлять свойствами полученного материала и получать необходимые его свойства. Диссертационная работа Кубеновой Маржан Маликовны посвящена получению и экспериментальному исследованию температурных зависимостей термоэлектрических, электрических, тепловых свойств и термодинамических параметров фазовых переходов в новых наноструктурированных материалах на основе сульфида меди, и, несомненно, в свете вышесказанного является актуальной.

Научная новизна и практическая значимость.

В диссертации Кубеновой М.М. представлены результаты, представляющие практическую значимость и обладающие научной новизной. Так, в работе впервые синтезированы наноструктурированные гетерогенные сульфиды меди, легированные натрием в различной стехиометрии. Материалы представляют собой смесь фаз Cu_2S , Cu_9S_5 и Na_2S_2

с размерами кристаллитов порядка 100 нм. Такая морфология и состав приводят к значительному снижению теплопроводности до 0.1 Вт/м·К при сохранении высокого значения электропроводности (до 1000 См/см при 300 К для состава $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$). Поскольку один из фазовых компонентов Na_2S_2 является диэлектриком, автор делает верный вывод о снижении содержания данной фазы в нанокompозите для сохранения высоких значений проводимости. Наноструктурированность материала ведёт к росту площади межфазных границ, что также ведёт к снижению его теплопроводности.

Большой набор экспериментальных данных по материалам в широкой области стехиометрии (от $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ до $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$) позволил получить оптимальный материал $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ с высокой электропроводностью (200 См/см при 630 К) и низкой теплопроводностью (0.2 Вт/м·К при 630 К) и максимальным среди изученных материалов значением $ZT = 0.84$ при 630 К, что сопоставимо с величиной $ZT = 1.1$ при 773 К для соединения $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, полученной в работе [Ge Z.H., Liu X., Feng D. et al. *Adv. Energy Materials*. – 2016. – Vol. 6(16). – P. 1600607], однако значительно выше, чем значение $ZT = 0.2$, полученное в этом соединении при 630 К. Максимальное же значение $ZT = 2.1$ при 753 К Кубеновой М.М. удалось получить в материале $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, где в качестве легирующего элемента вместо натрия использовался литий. Эта величина находится на уровне лучших мировых аналогов объёмных термоэлектриков.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Достоверность и надежность результатов работы обеспечивается использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования, использованием стандартных аттестованных методик исследования функциональных свойств материалов, согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами. Так, в работе применялись такие методики как четырёхзондовый метод измерения электропроводности, метод лазерной вспышки для измерения теплопроводности, методы рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, позволяющие надежно определять фазы и состав изучаемого материала. Выводы работы логически опираются на комплекс экспериментальных данных, а также на литературный материал, что обеспечивает их обоснованность. Основные

результаты диссертационного исследования опубликованы в 2 статьях в рецензируемых журналах из Перечня ВАК, в 6 статьях в ведущих научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 1 патенте, а также в статьях и тезисах докладов в сборниках Всероссийских и Международных научных конференций.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы из 225 наименований. Объем диссертации составляет 135 страниц, включая 43 рисунка и 13 таблиц.

Введение содержит в себе часть литературного обзора. Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, обозначены основные методы исследований.

Глава 1 содержит литературный обзор, посвящённый методам синтеза и транспортным свойствам суперионных халькогенидов меди, допированных щелочными металлами (Cu-Na-S, Cu-Li-S). Количество цитируемых источников заслуживает восхищения, автором проведена длительная работа по обобщению сведений о модификации термоэлектрических свойств халькогенидов меди в зависимости от способа их синтеза, стехиометрии, легирующей примеси, дисперсности.

Глава 2 посвящена описанию экспериментальных методик, используемых автором для проведения исследования. Особое место уделено методикам синтеза исследуемых материалов. В качестве основного метода для получения нанокompозитных материалов автор выбирает оптимальный метод синтеза легированных натрием сульфидов меди - низкотемпературный синтез в среде расплава смеси гидрооксидов калия и натрия - опираясь на литературные источники. Использование такого метода требует меньше времени и затрат для получения продукта синтеза, но имеет ряд особенностей. Так, остатки органических компонентов, используемых при синтезе, трудно удалить полностью, что не всегда позволяет получить химически чистый продукт, и присутствие нескольких процентов посторонних компонентов в синтезируемой фазе практически неизбежно. Далее в главе кратко описаны методики аттестации материалов (РСА, ДСК, ДТА) и методы измерения фи-

зических свойств (электропроводности, термо-ЭДС, теплопроводности, температуропроводности).

Глава 3 посвящена аттестации синтезированных образцов методами РСА, СЭМ, ДСК и ДТА. На основе анализа порошковых дифрактограмм автор делает вывод о гетерогенности всех соединений с высоким ($0.3 \leq x \leq 0.4$) содержанием натрия. Анализ ширины дифракционных пиков позволил определить размеры кристаллитов (порядка 100 нм), что подтверждает наноструктурированность соединений. Методы СЭМ и ПЭМ позволили изучить морфологию поверхности и подтвердить размер кристаллитов. Методом ДСК определена температура перехода из моноклинного халькоцита Cu_2S в гексагональный и показана убыль энтальпии этого перехода от содержания натрия в соединении $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$.

В главе 4 приведены и обсуждаются экспериментальные температурные зависимости электронной проводимости, коэффициента электронной термо-ЭДС и теплопроводности в нанокompозитных сплавах с общей химической формулой $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$ с высоким ($0.3 \leq x \leq 0.4$) содержанием натрия. Электронная проводимость измерена в интервале температур 300 – 600 К и характер зависимости зависит как от содержания натрия, так и от содержания меди. Следует отметить анализ величины энергии активации с опорой на литературные данные и состояние исследуемого материала. Это, безусловно, интересный и практически важный результат работы. Из анализа температурных зависимостей проводимости в аррениусовских координатах автор определяет факторы рассеяния, которые значительно (до $r = 45$ у $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$) превосходят значение $r = 2.1$ для недопированного суперионного селенида меди. Коэффициент термо-ЭДС значительно возрастает выше температуры 500 К практически во всех образцах и достигает значений 1.2 мВ/К. В среднем оказывается, что во всех допированных образцах коэффициент термо-ЭДС выше, чем в недопированном нанокристаллическом $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. Значение $ZT = 0.84$ оказывается максимальным при температуре 630 К у образца $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$.

В пятой главе приведены результаты второй группы сплавов $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$ с меньшим содержанием натрия ($x \leq 0.20$). Для этих образцов также была проведена аттестация методами рентгенофазового анализа, ДСК и электрон-

ной микроскопии, проведены измерения кинетических параметров, определены значения ZT . В целом, согласно данным автора, энергия активации электронной проводимости в этих соединениях ниже (порядка 0.06 эВ), чем в соединениях с $0.3 \leq x \leq 0.4$ и практически не зависит от состава. Величина электронной проводимости существенно ниже (от 5 до 68 См/см), чем у составов с высоким содержанием натрия. Однако величина теплопроводности достигает рекордно низких значений (0.1 Вт/м·К) у состава $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$. У этого же состава получено и максимальное среди данной серии образцов значение $ZT = 0.28$ при 570 К.

В шестой главе описаны результаты измерений кинетических коэффициентов для сплава $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$. Описана методика синтеза. В отличие от соединений, допированных натрием, использовался высокотемпературный синтез. Сплав обладает высоким значения коэффициента электронной термо-ЭДС 200-600 мкВ/К в интервале температур 300-500 °С, высокой электронной проводимостью порядка 500 См/см в интервале температур 100-500 °С и низкой теплопроводностью порядка 1 Вт/ м·К в суперионном состоянии, что в совокупности обеспечивает высокие значения термоэлектрической мощности и $ZT \geq 1$.

Замечания по работе.

К сожалению, работа не лишена недостатков. Перечислю наиболее существенные из них.

1. К сожалению, из введения совсем не понятен выбор объекта исследований. Почему были выбраны именно те концентрации натрия и меди, которые обсуждаются в диссертации? К тому же, почему исследованы соединения с малым содержанием натрия (глава 5) и соединение $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ с литием (глава 6)?

2. Автор активно использовал англоязычные источники при написании литературного обзора, что, несомненно, хорошо. Однако, перевод первоисточников на русский язык выполнен иногда не адекватно – предложения не согласованы (например, с. 14, 15, 16, 17, 40, 53), термины употребляются не верно или не те: «ингибирование» (с.7), «полосы» (с.18), «среднее время пребывания на обычных локализациях сдвиг фазы» (с. 19), «элегантный» (с. 25),

«проводимость дырки» (с. 30), «мультиэйнштейновские» и «многоэйнштейновские» (с.52), «синхротронной функции распределения пар рентгеновских лучей» (с. 53), «акустическая скорость» (с. 55), «тромбоциты» (с. 60), «оксид кислорода» (с. 60, трижды). Подобное небрежное использование терминологии сбивает с толку и значительно затрудняет чтение и понимание работы.

3. Методу СЭМ уделено незаслуженно мало места в тексте работы. Так, в главе 2 методу посвящён один маленький абзац со ссылкой на работу [211], хотя в диссертации следовало более подробно описать методику, всё-таки это не статья в журнал, где можно ограничиться только ссылкой. Более того, в главе 3 стоило бы более интенсивно использовать данный метод, поскольку, вкуче с EDA, он позволяет определить химический состав образца. Приведённые же на рис. 15 и 16 спектры сами по себе не информативны, из них необходимо было определить химический состав. Метод ДСК же, например, описан в этом же разделе более подробно, хотя тоже является стандартной методикой. Раздел 2.4 в главе 2 остался для меня загадкой, так как из него так и осталось не понятно, как измерялась температуропроводность. Из одной фразы на с. 69 это сложно понять.

4. Информация по фазовым переходам на основе ДСК вполне однозначна и согласуется с литературой. Однако рисунки 17-18 крайне плохо воспринимаемы. Они перегружены информацией, а пояснений к ним в тексте очень мало. Насколько я понимаю, эти графики взяты из программного обеспечения ДСК-калориметра NETZSCH как есть, без дополнительной обработки. В диссертационной работе всё-таки следует приводить обработанные кривые, без ненужных меток, но с необходимыми пояснениями.

5. На с. 83 делается вывод об увеличении энтальпии перехода с увеличением содержания меди при фиксированном содержании натрия. Вывод, безусловно, важный, но неплохо бы конкретизировать, как на основании ДСК сигнала вычислялась энтальпия перехода. В тексте диссертации эти пояснения отсутствуют.

6. На с. 84 говорится об «эндотермическом», а на с. 85 – об «экзотермическом» пике. Так всё-таки, как идёт превращение – с поглощением или с выделением тепла?

7. В пятой главе максимальное значение $ZT = 0.3$ при 570 K получено для состава $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$. Это значение, однако, меньше, чем $ZT = 0.84$ при 630 K для $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$. Можно ли сделать вывод, что для увеличения ZT нужно увеличивать содержание натрия и уменьшать содержание меди, причём медь должна быть в недостатке?

8. Глава 6 в контексте диссертации, на мой взгляд, совершенно не соответствует цели работы. Вся работа (как, в частности, следует из названия) посвящена допированию сульфида меди натрием, и тут неожиданно появляются литий, причём химический состав сплава $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ даже не соответствует оптимальному составу по натрию $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$, определённому автором в предыдущих главах. Мотивация выбора именно такого состава в главе и выше в тексте отсутствует. Кроме того, метод синтеза (высокотемпературный) данного соединения отличается от метода синтеза соединений с натрием.

9. Стоит отметить крайне небрежное отношение автора к обозначениям – одна и та же величина по тексту может обозначаться совершенно разными буквами, что не добавляет работе удобочитаемости.

Высказанные замечания, однако, не ставят под сомнение достоверности и ценность полученных научных результатов, сформулированные выводы и не влияют на в целом **положительную оценку** диссертационной работы Кубеновой М.М.

Переходя к **общей оценке** диссертационной работы, можно констатировать, что она представляет собой законченное исследование, содержащее важные для науки и практики новые экспериментальные результаты по актуальной теме. Результаты диссертации опубликованы в реферируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science, Scopus, доложены на российских и международных научных конференциях. Автореферат правильно передает содержание диссертации и ее основные результаты. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, конструкторских бюро, занимающихся разработкой термоэлектрических материалов.

Диссертационная работа «Термоэлектрические свойства нанокристаллических сульфидов меди, допированных натрием», удовлетворяет всем требованиям ВАК, которые предъявляются к диссертациям на со-

искание учёной степени кандидата физико-математических наук (пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09. 2013 №842), а ее автор Кубенова Маржан Маликовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат физико-математических наук (01.04.07 - физика конденсированного состояния), старший научный сотрудник лаборатории электрических явлений Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской Академии наук

 Меренцов А.И.

Я, Меренцов Александр Ильич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.



«10» августа 2023 г.

Подпись Меренцова А.И. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета:

 к.ф. - м.н. Арапова И. Ю.

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.
тел. +7(912)673-87-30, e-mail: merentsov.ai@imp.uran.ru