

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Уфимский университет
науки и технологий»

д.ф.-м.н., профессор

С.А. Мустафина

«25/» 2022 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

Диссертация «Термоэлектрические свойства нанокристаллических сульфидов меди, допированных натрием» выполнена на кафедре общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и в Некоммерческом акционерном обществе «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева» (Казахстан, г. Нур-Султан). В период подготовки диссертации Кубенова Маржан Маликовна работала и по настоящее время работает научным сотрудником в Некоммерческом акционерном обществе «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева». В 2017 г. являлась экстерном в Башкирском государственном университете по научной специальности 02.00.04 - Физическая химия.

В 2015 г. окончила Некоммерческое акционерное общество «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева» по специальности 6М074000 «Нanomатериалы и нанотехнологии» с присуждением степени магистра технических наук.

Справки об обучении со сведениями о сданных кандидатских экзаменах выданы Федеральным государственным бюджетным

образовательным учреждением высшего образования «Башкирский государственный университет» в 2017 г.

Научный руководитель - Балапанов Малик Хамитович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Научный консультант - Кутербек Кайрат Атажанович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор-исследователь Некоммерческого акционерного общества «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева».

По итогам обсуждения диссертационной работы «Термоэлектрические свойства нанокристаллических сульфидов меди, допированных натрием» принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Кубеновой Маржан Маликовны является самостоятельной законченной научно-исследовательской работой и отвечает критериям п. п. 9-11, 13, 14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, в которой изучено влияние сильного допирования натрием на термоэлектрические свойства суперионного сульфида меди в широком интервале температур и получены новые знания о фазовых превращениях, особенностях явлений переноса заряда и теплоты в нанокристаллических сульфидных фазах, важные для физики и химии твердого состояния.

Актуальность работы

Поиск и исследование высокоэффективных термоэлектрических материалов для термоэлектрических генераторов представляет собой актуальную задачу физики и химии твердого тела. К.п.д. таких генераторов в настоящее время не превышает 5 %, и исследования по повышению термоэлектрической эффективности материалов ведутся очень интенсивно.

В последние годы обнаружено, что в суперионных материалах в окрестности суперионного фазового перехода резко возрастает термоэлектрическая эффективность материала, причины этого явления не совсем понятны. Возможно, на это влияет сильное разупорядочение решетки в момент фазового перехода. На температуру и скорость перехода влияет присутствие примесей, например, натрия. Аналогичный эффект может происходить, если термоэлектрический материал представляет собой смесь фаз, фактически композит из нанокристаллических фаз сульфида меди. В связи с этим имеет смысл изучение влияния химического и фазового состава таких нанокомпозитов на их результирующие электрические, термоэлектрические и тепловые свойства, имея конечной целью получить режим «фазового перехода», растянутого в достаточно широкой области температур, и соответственно, повышенный показатель ZT термоэлектрической эффективности.

В связи с этим, изучение термоэлектрических свойств и изучение термодинамических параметров фазовых превращений наноразмерных сплавов сульфида меди, легированных натрием с целью повышения термоэлектрической добротности (ZT) за счет оптимизации химического состава и условий синтеза является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения.

Научная новизна и практическая значимость работы

В работе установлено, что допирование натрием приводит к уменьшению теплопроводности изучаемых суперионных сплавов до чрезвычайно низких значений порядка $0.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ за счет усиления рассеяния фононов на ионах натрия. Выше температуры суперионного фазового перехода решеточная составляющая теплопроводности минимальна и основным является вклад электронного переноса в общую теплопроводность образцов. Снижению теплопроводности материала также способствует увеличение площади межфазных границ, на которых происходит рассеяние фононов в нанокомпозитном сплаве.

В результате оптимизации химического состава сплавов получен перспективный для термоэлектрических применений сплав $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$, у которого наблюдаются одновременно высокие значения электронной проводимости, коэффициента электронной термо - э.д.с. и низкая теплопроводность на уровне 0.2 Вт/мК, что приводит к достаточно высокому показателю безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT = 0.84$ при 628 К.

У сплава $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ обнаружены высокие значения коэффициента электронной термо-э.д.с. 200-600 мкВ/К в интервале 570-770 К, электронная проводимость выше $100 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ в интервале 370-770 К, в суперионном состоянии материал имеет низкую теплопроводность около $1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Совокупность перечисленных свойств обеспечивает высокие значения безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT \geq 1$ в области 670-770 К, с локальными максимумами, достигающими $ZT = 1.5 \div 2.1$, что находится на уровне лучших мировых достижений для объемных термоэлектрических материалов.

Полученные впервые экспериментальные данные по электрическим и тепловым свойствам нанокристаллических сплавов сульфида меди, сильно легированных натрием, представляют интерес для специалистов, работающих в области физики и химии твердого тела, материаловедения.

Высокие значения электронной и ионной проводимости при комнатной температуре позволяют использовать исследованные материалы в качестве катодных материалов в натрий- ионных аккумуляторах и устройствах твердотельной ионики.

Степень достоверности результатов

Достоверность, обоснованность, надежность результатов работы обеспечивается использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования, согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом современных высокочувствительных независимых физико-химических методов исследования, а также использованием аттестованных методик измерения функциональных свойств материалов, таких как четырёх-контактный метод измерения

электропроводности и термо – э.д.с, метод лазерной вспышки для измерения теплопроводности и др.. Методы рентгенофазового и энерго-дисперсионного анализа позволяют проводить исследования фазового состава и структуры изучаемого материала на достаточно высоком уровне.

Для исследований применялись современные научные приборы и установки лучших мировых производителей: рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE ECO фирмы Bruker (Германия), просвечивающий электронный микроскоп Hitachi HT7700 Exalens (Япония), ДСК калориметр DSC 404 F1 Pegasus фирмы NETZSCH (Германия), установка для измерений коэффициента Зеебека и удельного сопротивления Ulvac ZEM-3 (Япония), измеритель теплопроводности LFA 467 HT HyperFlash NETZSCH (Германия) и др. Погрешность измерений кинетических параметров не превышала 5-6 %. Корректность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью измерений, произведенных в разных экспериментальных лабораториях. При интерпретации научных результатов использовалась современная квантовая теория кинетических явлений в твердых телах.

На достоверность результатов исследований указывает также согласие полученных результатов с известными литературными данными, в сопоставимых условиях, когда эти данные имеются.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно: пункту 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»; пункту 5 «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», пункту 6 «Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах».

Личный вклад автора

Все лабораторные исследования и расчеты проведены автором диссертационной работы самостоятельно. Результаты экспериментов под руководством научного руководителя были обработаны, обсуждены и оформлены в виде научных публикаций. Диссертация написана автором самостоятельно.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

Основные результаты диссертации опубликовано 17 научных работ, из которых 10 научных статей, из них 3 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, в 7 статьях в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 1 патент, 6 статей и тезисов докладов в сборниках Всероссийских и Международных научных конференций.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Thermoelectric and thermal properties of superionic $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$) compounds / M.K. Balapanov, R.K. Ishembetov, K.A. Kuterbekov, M.M. Kubenova, V.N. Danilenko, K.S. Nazarov, R.A. Yakshibaev // Letters on Materials. – 2016. – V. 6, № 4. – P. 360-365.
2. Electronic and ionic Zeebeck coefficients in $\text{Ag}_{0.25-8}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ and $\text{Ag}_{1.2-8}\text{Cu}_{0.8}\text{Se}$ Mixed Conductors / M.K. Balapanov, R.K. Ishembetov, M.M. Kubenova, K.A. Kuterbekov, K.S. Nazarov, R.A. Yakshibaev // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – V. 53, № 8. – P. 859.
3. Thermal properties of nanocrystalline copper sulfides $\text{K}_x\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ ($0 < x < 0.05$) / K.A. Kuterbekov, M.Kh. Balapanov, M.M. Kubenova, R.Sh. Palymbetov, R.Kh. Ishembetov, S.M. Sakhabayeva, A.M. Kabyshev, B.M. Akhmetgaliev, K.Zh. Bekmyrza, Ye.T. Abseitov, Sh.G. Giniyatova // Letters on Materials. – 2022. – V. 12. – P. 191-196.
4. Electron thermal emf for $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ / K. Kuterbekov, M. Kubenova, T. Baitasov, A. Kabyshev, A. Azhibekov, B. Kenzhebatyr, T. Alibay, M. Balapanov, R. Ishembetov // E3S Web of Conferences: International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering, ASEE 2017 (Wrocław, Poland, July 2-5, 2017). – 2017. – Vol. 22. – P. 00096.
5. Transport phenomena in superionic $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$) compounds / M.Kh. Balapanov, R.Kh. Ishembetov, K.A. Kuterbekov, R.F. Almukhametov, R.A. Yakshibaev // Ionics. – 2018. – V. 24, № 5. – P. 1349-1356.

6. Phase analysis, thermal and thermoelectric properties of nanocrystalline $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$, $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ alloys / M.K. Balapanov, M.M. Kubenova, K.A. Kuterbekov, R.K. Ishembetov, R.A. Yakshibaev // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2018. – V. 2. – P. 231-241.

7. Electrophysical and thermal properties of $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($x = 0.05, 0.075, 0.10$) and $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ semiconductor alloys / M.M. Kubenova, M.K. Balapanov, K.A. Kuterbekov, E.T. Abseitov, R.K. Ishembetov // Open school-conference of his countries ultrafine grained and nanostructured materials. IOP Conference Series- Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 447. – 012031.

8. Phase composition and thermoelectric properties of the nanocomposite alloys $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x-y}\text{S}$ / M.M. Kubenova, M.Kh. Balapanov, K.A. Kuterbekov, R.Kh. Ishembetov, A.M. Kabyshev, Y.Kh. Yulaeva // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2020. – V. 4, № 1. – P. 67-85.

9. Some Thermoelectric Phenomena in Copper Chalcogenides Re-placed by Lithium and Sodium Alkaline Metals / M.M. Kubenova, M.K. Balapanov, K.A. Kuterbekov, R.K. Ishembetov, K.Z. Bekmyrza, A.M. Kabyshev // Nanomaterials. – 2021. – V. 11, № 9. – P. 2238-2286.

10. Chemical diffusion and ionic conductivity in nonstoichiometric nanocrystalline superionic $\text{Na}_x\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) materials / K.A. Kuterbekov, M.Kh. Balapanov, M.M. Kubenova, R.Kh. Ishembetov, M.Kh. Zeleev, R.A. Yakshibaev, A.M. Kabyshev, R.A. Alina, K.Zh. Bekmyrza, B.U. Baikhozhaeva, E.T. Abseitov, L.U. Taimuratova // Ionics. – 2022. – V. 28. – P. 4311-4319.

11. Евразийский патент (ЕАПВ) № 030605. Новый термоэлектрический материал– $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$: № 201700289: заявл. 01.03.2017: опубл. 31.09.2018 / М.Х. Балапанов, К.А. Кутербеков, Р.Х. Ишембетов, М.М. Кубенова, А.М. Кабышев, К.Ж. Бекмырза, Р.А. Якшибаев; заявитель, патентобладатель Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева – 6 с.

Диссертация «Термоэлектрические свойства нанокристаллических сульфидов меди, допированных натрием» Кубеновой Маржан Маликовны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» с

