

«Утверждаю»

Проректор по науке ФГАОУ

ВО УрФУ им. Первого президента

России Б. Н. Ельцина»



Германенко А.В.

07 2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации - федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина» 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 научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рассмотрев диссертационную работу М.М. Кубеновой на тему «Термоэлектрические свойства нанокристаллических сульфидов меди, допированных натрием» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее.

### **Актуальность темы выполненной работы**

Хорошо известно, что одним из путей по снижению тепловых выбросов в окружающую среду является использование солнечной энергии, а также низкопотенциальных источников тепловой энергии. В этом отношении перспективно применение термоэлектрических преобразователей энергии, позволяющих напрямую переводить теплоту в электрическую энергию. Поэтому поиск новых эффективных термоэлектриков и улучшением полезных свойств известных материалов представляют значительный интерес. В связи с этим работа Кубеновой М.М., в которой исследуются вопросы повышения термоэлектрической эффективности сульфида меди за счет создания нанокompозита на его основе весьма актуальна.

**Структура и основное содержание диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения, списка использованных источников из 225 наименований. Объем диссертации – 135 страниц, включая 43 рисунка и 13 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту, перечислены основные методы исследования, показаны научная новизна и значимость результатов. Охарактеризованы научные публикации соискателя.

**Первая глава** имеет обзорный характер, в ней рассмотрены кристаллические структуры и электрофизические свойства соединений  $Cu_{2-x}S$ , твердых растворов и соединений систем  $Cu-Na-S$ ,  $Cu-Li-S$ , приведены сведения о методах синтеза перспективных термоэлектрических материалов, в том числе нанокристаллического сульфида меди и соединений на его основе.

**Во второй главе** рассмотрены методы экспериментальных исследований, в их числе методика синтеза образцов (низкотемпературный синтез в среде расплава смеси гидроксидов калия и натрия), высокотемпературной твердотельный ампульный синтез, методики аттестации синтезированных материалов методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, методики дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциально-термического анализа (ДТА) для исследования тепловых эффектов при фазовых переходах синтезированных образцов.

Электрическое сопротивление измеряли четырехконтактным методом постоянного тока. Измерения коэффициента термо-э.д.с. производили на той же установке в отсутствие тока через образец, с учетом термо-э.д.с. металлических проводов.

Измерения температуропроводности и теплопроводности твердых образцов проводили стандартным методом лазерной вспышки.

Результаты аттестации образцов приведены **в третьей главе** посвящена. Этому вопросу в работе уделено большое внимание. Согласно результатам рентгенофазового анализа, исследуемые материалы при комнатной температуре образуют смесь фаз. Преобладающей фазой (содержание от 48 до 79.5 %) является моноклинная модификация  $Cu_2S$  (халькоцит). Другими двумя фазами являются гексагональный  $Na_2S_2$  (содержание до 36 %) и тригональный роксбиит (до 24 %). Халькоцит и роксбиит могут содержать растворенный натрий. По литературным данным, растворимость натрия в сульфиде меди при комнатной температуре составляет до 5 ат. %. Данные рентгенофазового анализа подтверждаются методами дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа.

Энергодисперсионный анализ указал на равномерное распределение натрия по объему образцов. Электронная микроскопия показала, что размеры частиц в образцах варьируются в пределах от десятков до сотен нанометров.

**В главе 4** обсуждены экспериментальные температурные зависимости проводимости, коэффициента термо-эдс и теплопроводности в нанокompозитных сплавах с номинальным химическим составом  $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$ ,  $Na_{0.35}Cu_{1.5}S$ ,  $Na_{0.35}Cu_{1.55}S$ ,  $Na_{0.35}Cu_{1.6}S$ ,  $Na_{0.4}Cu_{1.45}S$ ,  $Na_{0.4}Cu_{1.5}S$ ,  $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$ . По результатам измерений кинетических параметров определены значения безразмерной термоэлектрической добротности, а для соединения  $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$  получено высокое значение  $ZT = 0.84$  при  $358^\circ\text{C}$ .

**В пятой главе** приведены результаты второй группы сплавов  $Na_xCu_{2-y}S$  с меньшим содержанием натрия ( $x \leq 0.2$ ). Для данных сплавов также были проведены все циклы аттестации материалов и электрофизических исследований. По результатам измерений кинетических параметров были определены значения безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$ . Для сплава с химической формулой  $Na_{0.15}Cu_{1.85}S$  получено высокое значение  $ZT = 0.28$  вблизи  $300^\circ\text{C}$ .

**В шестой главе** описаны результаты термоэлектрических измерений для гомогенного сплава  $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$ . У образца  $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$  обнаружены высокие значения коэффициента электронной термо-э.д.с. в пределах  $200 \div 600$  мкВ/К в интервале  $300\text{-}500^\circ\text{C}$ . При температурах в интервале  $100\text{-}500^\circ\text{C}$   $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$  имеет достаточно высокую проводимость, в суперионном состоянии материал имеет низкую теплопроводность  $\sim 1$  Вт  $\text{м}^{-1}$   $\text{K}^{-1}$ . Совокупность перечисленных свойств обеспечивает высокие значения термоэлектрической мощности и безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT \geq 1$ .

#### **Соответствие паспорту специальности**

Диссертационная работа Кубеновой Маржан Маликовны на тему 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 6 «Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах».

**Научная новизна.** В работе впервые получены экспериментальные данные по электронной проводимости, коэффициенту Зеебека и теплопроводности нанокompозитных сплавов с номинальными формулами  $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.5}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.55}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.6}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.45}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.5}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$  в интервале температур  $300 - 600$  К.

Диссертантом проведено исследование фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа, обнаружено два эндотермических тепловых эффекта в сплавах, соответствующих структурным фазовым переходам в сульфиде меди и определены энтальпии переходов. Определены энергии активации электронной проводимости в низкотемпературной фазе сплавов. Для участков температуры с металлическим характером проводимости оценены факторы рассеяния носителей тока в сплавах.

**Теоретическая значимость работы** заключается в том, что автором получены новые сведения о взаимосвязи фазового состава и параметров электронного, фононного и ионного переноса в нанокompозитных материалах на основе сульфида меди, вносящие вклад в развитие физики и химии многокомпонентных кристаллических систем.

**Практическую значимость работы** определяют полученные в ходе исследований сведения о влиянии температуры на электропроводность, термо-э.д.с. и теплопроводность нанокompозитных сульфидов  $Na_xCu_{2-y}S$ , полезные при разработке термоэлектрических материалов, работающих в среднетемпературном диапазоне. Для ряда материалов достигнута термоэлектрическая добротность  $ZT \sim 1.5$  (670-770 К), что находится на уровне лучших значений для объемных термоэлектрических материалов. По итогам исследований получен патент РФ.

**Достоверность и обоснованность** результатов обусловлены использованием современного научного оборудования, анализом полученных данных на основе представлений современного материаловедения.

Результаты доложены и обсуждены на российских и международных конференциях, опубликованы в трех статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, в шести статьях в ведущих научных журналах, входящих в базы данных *Web of Science* и *Scopus*.

**При знакомстве с работой возникли следующие вопросы:**

1) В работе не обсуждены причины снижения теплопроводности в системах с ионным переносом. Проблема достижения высокой термоэлектрической добротности связана с реализацией в материале взаимнопротиворечащих друг другу параметров электро- теплопереноса, которые можно было бы, возможно, контролировать с помощью управляемого ионного переноса.

2) Хотелось бы увидеть более детальное обоснование введения в состав сульфида меди легких ионов натрия и лития. Какую роль ионы легких металлов играют для достижения приемлемой термоэлектрической добротности?

3) Изученные материалы имеют ионно-электронную проводимость, ионный перенос по ионам меди. Каким образом автор выделял из общей проводимости ионный и электронный вклады, наблюдалась ли поляризация образцов при исследовании электропроводности на постоянном токе?

Приведенные замечания не меняют общей положительной оценки диссертации и не ставят под сомнения положения, выносимые на защиту, и выводы работы.

### **Общая оценка диссертационной работы**

Представленная диссертация является завершенной работой, выполненной на актуальную тему. Полученные результаты обоснованы и достоверны, апробированы на научных конференциях, опубликованы в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ. Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы и ее основные результаты.

### **Заключение**

Диссертационная работа Кубеновой М.М. «Термоэлектрические свойства нанокристаллических сульфидов меди, допированных натрием», является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержатся результаты исследований, имеющие существенное значение для физики и химии нанокompозитных систем со смешанной электронно-ионной проводимостью.

Диссертационная работа отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор Кубенова Маржан Маликовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, обсуждения доклада Кубеновой М.М. на заседании научного семинара кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного

учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», протокол № 8 от 15 июня 2023 г.

Председатель семинара,

д.ф.м.н., профессор,

Заслуженный работник высшей школы РФ

Бабушкин Алексей Николаевич

Ученый секретарь кафедры физики конденсированного

состояния и наноразмерных систем, к.ф.м.н., доцент

Вилисова Елена Анатольевна

Я, Бабушкин Алексей Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Я, Вилисова Елена Анатольевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

10 июля 2023 г.

Подписи А.Н.Бабушкина и Е.А.Вилисовой заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета УрФУ

к.т.н., доцент



Морозова В.А.

ФГАОУ «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19. Тел.: +7 (343) 375-44-44, e-mail: [contact@urfu.ru](mailto:contact@urfu.ru)