

ОТЗЫВ

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

Диссертация Кубеновой Маржан Маликовны посвящена решению задачи физической химии по исследованию взаимосвязи «состав - структура – свойство» с целью получения материала с заданными, в данном случае – термоэлектрическими, свойствами. В работе исследовано влияние химического и фазового состава нанокompозитных сплавов на основе нестехиометрического сульфида меди в широкой области температур от 300 до 500 - 600 К на термоэлектрическую эффективность материала, определяемую тремя кинетическими параметрами – коэффициентом термо-э.д.с., электропроводностью и теплопроводностью.

Актуальность работы состоит в том, что материалы с высокой термоэлектрической эффективностью сейчас востребованы для применения в термоэлектрических генераторах энергии, утилизирующих тепловые потери в промышленных и бытовых объектах, а также для производства полупроводниковых охладителей, работающих на эффекте Пельтье. На протяжении многих десятилетий основным промышленно выпускаемым термоэлектрическим материалом остается легированный теллурид висмута, имеющий безразмерную термоэлектрическую добротность ZT около единицы, что соответствует к.п.д. около 6 - 7 %. Для широкого применения термоэлектрических генераторов коммерчески выгодным можно считать уровень к.п.д. около 20 %. За последние годы было получено множество материалов, имеющих параметр ZT до 2.5, однако им не удалось превзойти теллурид висмута по всей совокупности полезных свойств, включая

стабильность, механическую прочность, химическую устойчивость, технологичность и т.п. Таким образом, создание и изучение нанокompозитных сплавов на основе сульфида меди с целью усиления термоэлектрических свойств, и, несомненно, является актуальной задачей физики и химии твердого состояния.

Диссертация Кубеновой М.М. написана на 135 страницах, она включает 43 рисунка, 13 таблиц, список цитируемой литературы из 225 наименований. Помимо введения, работа состоит из 6 глав, содержание которых соответствует требованиям паспорта специальности «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.

Автором получены нанокompозитные сплавы на основе сульфида меди $Cu_{2-x}S$ с номинальными составами $Na_xCu_{2-y}S$ ($0 < x < 0.4$, $0 < y < 0.4$), перспективные для термоэлектрических применений. Выполнен комплекс экспериментальных исследований коэффициента электронной термо-э.д.с., электронной проводимости, теплопроводности полученных сплавов в широкой области температур. В итоге исследований определена безразмерная термоэлектрическая добротность ZT , определяющая перспективы материала для работы в термоэлектрических устройствах. Для образца $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$ получено высокое значение $ZT = 0.84$ при 628 К, а для образца $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$ достигнут локальный максимум $ZT \sim 1.5$ при 373 К, что находится на уровне лучших мировых достижений.

Диссертантом обнаружено два эндотермических тепловых эффекта в сплавах $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$; $Na_{0.35}Cu_{1.5}S$; $Na_{0.35}Cu_{1.55}S$; $Na_{0.35}Cu_{1.6}S$; $Na_{0.4}Cu_{1.45}S$;

$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$, около 380 К и 730 К, вызванных структурным фазовым переходом из моноклинного халькоцита Cu_2S в суперионную гексагональную модификацию и структурным фазовым переходом из гексагональной модификации сульфида меди в также суперионную кубическую фазу Cu_2S . Обнаружено, что энтальпия фазового перехода в Cu_2S около 380 К в целом убывает с возрастанием содержания натрия в нанокompозитном сплаве.

Достоверность результатов диссертации.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием ранее апробированных методов исследования, применением современного оборудования, соответствующего типу и уровню решаемых задач, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных. Сделанные выводы обоснованы описанными в работе результатами с применением современных теоретических представлений и литературных данных.

Научная и практическая значимость результатов.

Проведенные исследования показали, что фазовые переходы в сульфиде меди проявляются практически неизменными и в нанокompозитных образцах на основе сульфида меди, в которых содержание других фаз достигает 40 %. Разупорядоченная структура кристаллической решетки выше температуры суперионного фазового перехода важна в связи с прикладными аспектами: «расплавленная» кристаллическая подрешетка приводит к подавлению распространения фононов и к предельно низкой решеточной теплопроводности выше температуры суперионного фазового перехода, что снижает тепловые потери в термоэлектрическом материале. Присутствие второй и третьей фаз в нанокompозите дополнительно снижает теплопроводность и повышает коэффициент термо-э.д.с. из-за энергетической фильтрации электронов на границах фаз. Третьим фактором, благоприятно влияющим на теплопроводность материала, является наноразмерность кристаллитов. Действие перечисленных физико-

химических факторов позволило получить в работе высокие значения безразмерной термоэлектрической добротности ZT при оптимальном составе исследованных материалов. Полученные диссертантом результаты важны в научном плане, как вносящие вклад в физико-химию нанокompозитных материалов. Представленные в работе экспериментальные данные по электрическим и тепловым свойствам нанокompозитных сплавов на основе сульфида меди, могут быть полезны для специалистов, работающих в области разработки термоэлектрических материалов, материаловедения.

Замечания по диссертации.

1) В диссертации употребляются термины проводимость и коэффициент термо-э.д.с. без уточнения, о какой именно проводимости и термо-э.д.с. идет речь, хотя известно, что изучаемые материалы обладают смешанным электронно-ионным типом проводимости.

2) При описании методики измерения проводимости и коэффициента термо-э.д.с. не обоснована применимость использования стандартной экспериментальной установки ULVAC ZEM-3 в случае смешанного электронно-ионного проводника, каковым являются сульфид меди и его сплавы.

3) Диссертант не поясняет в работе выбор химического состава сплава $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$, выходящего за рамки сформулированных задач работы, но по которому получен лучший практический результат и патент на новый термоэлектрический материал.

4) На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 19-20 диссертации) отчетливо видны пологие максимумы около 330 К. Однако, они никак не обсуждены в тексте диссертации.

5) В работе имеются погрешности, затрудняющие чтение и понимание текста. Приведем некоторые из них:

- на странице 37 диссертации приведена фраза: «Напряжение, приложенное между токоведущими электродами при измерении электропроводности методом Хебба – Вагнера, должно быть ниже потенциала разложения исследуемой фазы (см. уравнение (17) выше)», однако равенство 17 находится ниже по тексту, и оно не соответствует контексту приведенного предложения, а содержит формулу Писаренко для коэффициента термо-э.д.с.;

- на легенде рис. 21 точки для двух составов обозначены одинаково ($\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$). Очевидно, один из этих составов должен соответствовать формуле $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$;

- на с. 99 сказано: «На рисунках 29–30 наблюдается повышение температуропроводности с ростом температуры...», хотя на рисунках показана температурная зависимость теплопроводности;

- на рис. 5 автореферата отсутствует шкала делений на осях.

Приведенные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на ценность результатов работы и справедливость сделанных выводов диссертационной работы.

Общая оценка диссертации.

Диссертационная работа Кубеновой М.М. производит хорошее впечатление, как интересное, оригинальное, цельное, логически завершенное исследование, в котором решена важная научная проблема получения и исследования эффективного термоэлектрического материала. Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в рецензируемых научных журналах, в том числе рекомендованных ВАК, а также доложены на всероссийских и международных конференциях. Автореферат адекватно передает содержание диссертационной работы.

Рассматриваемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, по своему уровню, объему выполненных исследований и качеству анализа полученных результатов соответствующей

требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор Кубенова Маржан Маликовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Борисов Иван Михайлович



доктор химических наук (02.00.04, Физическая химия) ,
профессор, профессор кафедры физической и органической химии
Уфимского государственного нефтяного технического университета

Я, Борисов Иван Михайлович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Уфимский государственный нефтяной технический университет
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, а. 1–504.
тел. +7(347) 242–08–55, e-mail: borisovim@yandex.ru

« 04 » 08 2023 г.

Подлинность подписи проф. Борисова И.М. удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета

Галиева Л.С.

Врио  *Галиева Л.С.*