

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук **Полевика Алексея Олеговича**
на тему: «Сложные сульфиды меди со структурой колюзита и оуэнсита как
перспективные термоэлектрические материалы» по специальности 1.4.1.
Неорганическая химия

Синтез функциональных материалов с заданными свойствами является одним из приоритетных направлений разработки новых материалов. Поиск материалов для альтернативных источников энергии является актуальной и важной задачей. Одним из способов решения данной проблемы является использование устройств на основе термоэлектриков. Такие материалы способны преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Соединения со структурой минерала колюзита $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$) широко изучаются в последние годы как перспективные термоэлектрические материалы. В тоже время синтетические аналоги на основе минерала оуэнсита ранее не изучались с точки зрения термоэлектрических свойств. Тем не менее, данные об электропроводности оуэнситов указывают, что четверной синтетический аналог формулы $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ является полупроводником. На основании анализа литературы автор обосновано делает вывод о том, что синтетические аналоги медь-сульфидных минералов могут оказаться в перспективе высокоэффективными термоэлектрическими материалами. Варьирование состава таких соединений позволяет менять концентрацию носителей заряда и вносить локальные разупорядочения в кристаллическую структуру, что в отдельных случаях положительно сказывается на термоэлектрических свойствах. В диссертационной работе Полевика А. О. в качестве объектов исследования выбраны железосодержащие синтетические аналоги минералов колюзита $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и оуэнсита $\text{Ba}_6(\text{Cu}, \text{Fe})_{25}\text{S}_{27}$. Целью работы является выявление закономерностей между составом, кристаллической и электронной структурой и термоэлектрическими свойствами железосодержащих синтетических аналогов минералов колюзита и оуэнсита.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка и 26 таблиц. Список литературы включает 129 наименований.

В работе приведены данные о синтезе поликристаллических и монокристаллических образцов колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$. Методами рентгеновской дифракции определены границы областей гомогенности твердых растворов и установлены особенности кристаллической структуры твердых растворов. Методами мессбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявлены характер зарядовых состояний атомов и особенности электронного переноса между ними. Для оуэнситов и колюзитов с ванадием и танталом определены магнитные свойства в зависимости от температуры. Для соединений на основе колюзита установлены термоэлектрические свойства в среднетемпературной области ($T = 300 \div 700 \text{ K}$), а для соединений на основе оуэнсита – в низкотемпературной области ($T = 123 \div 323 \text{ K}$). На основании полученных экспериментальных данных установлены закономерности между составом, строением и термоэлектрическими свойствами таких соединений.

Основные результаты работы:

В результате выполнения работы установлено, что твердые растворы на основе колюзита $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) образуются в следующих диапазонах: $x = 4.2 \div 4.5$ для системы с ванадием, $3.5 \div 4.0$ для системы с танталом, $3.5 \div 4.0$ для системы с ниобием. Показано, что во всех случаях железо замещает медь только в позиции 6d структуры, при этом в колюзитах с ниобием и танталом позиция 2a структуры заселена частично.

Показано, что железо при его низком содержании находится в степени окисления +3, при увеличении концентрации железа также появляется железо в степени окисления +2. При высоком содержании железа в твердых растворах наблюдается релаксация, отвечающая переходу $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} +$

Cu^{2+} . Для всех образцов наблюдается слабое антиферромагнитное упорядочение атомов железа с небольшим вкладом Cu^{2+} .

Определены термоэлектрические свойства колюзитов во всех синтезированных рядах твердых растворов. Показано, что максимальная термоэлектрическая добротность характерна для железозамещенных образцов в степени окисления +3.

Для оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ однофазные поликристаллические твердые растворы образуются только в диапазоне составов с $9 \leq x \leq 17$. Для этих твердых растворов показано, что при увеличении содержания железа понижается степень искажения тетраэдров $(\text{Cu/Fe})\text{S}_4$, что может указывать на стремление к металлическому типу проводимости.

Установлено, что в оуэнситах изменяется тип проводимости с p-типа к n-типу, и характер магнитного поведения при увеличении содержания железа. Для всех исследованных оуэнситов экспериментально обнаружены крайне низкие значения теплопроводности ($\kappa \approx 0.2$ Вт/м·К при $T = 300$ К).

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Приведенные в работе новые экспериментальные данные не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования включая рентгеновскую дифракцию, в том числе с применением синхротронного излучения, сканирующую электронную микроскопию, рентгеноспектральный микроанализ, мессбауэровскую и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, измерение транспортных свойств, надежных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в работе при изучении физико-химических свойств синтезированных фаз. Полученные экспериментальные данные обсуждаются с привлечением разных областей знаний и не противоречат общепринятым представлениям химии твердого тела. Диссертация Полевика Алексея Олеговича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании

выполненных автором исследований изложены новые научно-обоснованные данные, имеющее значение для развития материаловедения.

В результате выполнения диссертационной работы опубликовано 4 научные работы, 11 тезисов докладов. Результаты научных исследований подтверждены участием на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

Выводы работы вполне обоснованы. Работа грамотно написана и оформлена. Однако, по работе можно сделать следующие замечания:

1. В работе утверждается, что в колюзитах при высоком содержании железа в твердых растворах наблюдается релаксация, отвечающая переходу $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$. Можно ли количественно оценить содержание $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Какими методами доказан вывод о релаксации.
2. В выводе 4 работы отмечается, что для оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ область существования находится в диапазоне составов $9 \leq x \leq 25$. И в тоже время утверждается, что однофазные поликристаллические образцы существуют только в диапазоне $9 \leq x \leq 17$. Как совместить отмеченные различия.
3. На рис. 43 (стр.71) РФЭС спектры разлагаются на несколько компонентов. Насколько обосновано такое разложение спектров и чем оно обусловлено.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно

требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Полевик Алексей Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор.

Профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Лазорьяк Богдан Иосипович

Контактные данные:

тел.: +7(495) 939-2138, e-mail: lazoryak@tech.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет

Тел.: +7(495) 939-2138; e-mail: lazoryak@tech.chem.msu.ru

Подпись сотрудника Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова Б.И. Лазорьяка удостоверяю: