

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Полевика Алексея Олеговича**

на тему «*Сложные сульфиды меди со структурой колюзита и оуэнсита как перспективные термоэлектрические материалы*»,

представленной на соискание учёной степени **кандидата химических наук**
по специальности **1.4.1. - Неорганическая химия**

Диссертационная работа Полевика А.О. посвящена актуальной проблеме современной неорганической химии и материаловедения – поиску новых экологически безопасных и эффективных термоэлектрических материалов на основе распространённых элементов. В условиях растущего интереса к альтернативной энергетике и повышению энергоэффективности тепловых машин разработка материалов, способных конкурировать с традиционными теллуридами висмута и свинца, является несомненно востребованной задачей. Выбор в качестве объектов исследования синтетических аналогов минералов колюзита и оуэнсита представляется обоснованным, поскольку эти соединения сочетают сложную кристаллическую структуру с возможностью широкого изоморфного замещения и демонстрируют низкую теплопроводность.

Автором впервые систематически изучены твёрдые растворы на основе колюзита $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и оуэнсита $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$. Определены области гомогенности, установлены особенности протяжённой и локальной кристаллической структуры, включая характер замещения катионных позиций и наличие дефицита по ниобию и танталу. С использованием мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn впервые обнаружен и охарактеризован электронный обмен между ионами меди и железа по схеме $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$, имеющий термически активированную природу. Показано, что максимальная термоэлектрическая добротность в колюзитах достигается для составов с железом исключительно в степени окисления +3, причём для системы с ванадием получено значение $ZT_{\text{max}} = 0.8$ при 700 К, что существенно превышает соответствующий показатель для незамещённого колюзита. Для оуэнситов впервые проведены комплексные термоэлектрические измерения и обнаружены рекордно низкие значения теплопроводности ($\kappa \approx 0.2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре), что делает эти соединения интересными с точки зрения фундаментального понимания механизмов теплопереноса.

Структурные исследования выполнены на высоком методическом уровне с привлечением современных методов, включая синхротронную порошковую дифракцию, монокристалльный рентгеноструктурный анализ, мессбауэровскую и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, магнитные и термоэлектрические измерения. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, согласованностью результатов, полученных независимыми методами, а также публикацией в рецензируемых научных журналах и апробацией на представительных российских и международных конференциях. Результаты уточнения кристаллических структур депонированы в международных базах данных CCDC и ICSD, что свидетельствует о высоком уровне проведённых структурных исследований.

Работа имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Полученные данные о взаимосвязи состава, кристаллической и электронной структуры с термоэлектрическими свойствами расширяют теоретические представления о механизмах электронного и теплового переноса в сложных сульфидных системах. Выявленные закономерности могут служить основой для направленного дизайна новых термоэлектрических материалов на основе распространённых элементов.

Автореферат хорошо структурирован, основные результаты логично изложены и проиллюстрированы, выводы соответствуют поставленным задачам и подтверждены экспериментальными данными. Публикации (4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ) и апробация на 11 конференциях полностью отражают содержание диссертационной работы.

Вместе с тем, при ознакомлении с авторефератом возникли следующие замечания:

1. В выводах 4 и 5 по оуэнситам частично дублируется информация о валентном состоянии железа в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Представляется, что эти выводы можно было бы логически объединить, что сделало бы их более лаконичными и чёткими.
2. Для оуэнситов термоэлектрические свойства измерены в диапазоне температур 77-323 К, тогда как для коллозитов измерения проведены до 700 К. В тексте следовало бы более чётко пояснить, чем обусловлен выбор более узкого температурного интервала для оуэнситов (например, возможной термической нестабильностью или иными причинами), что помогло бы читателю лучше понять границы применимости полученных результатов.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа Полевика Алексея Олеговича является завершённым квалификационным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. По актуальности, научной новизне, объёму экспериментального материала, достоверности полученных результатов и практической значимости она полностью соответствует требованиям п. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Полевик Алексей Олегович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Денисенко Юрий Григорьевич
доцент кафедры неорганической
и физической химии
Федеральное государственное
автономное образовательное учреждение
высшего образования «Тюменский
государственный университет»
625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6
кандидат химических наук (1.4.1 - Неорганическая химия)
8 (3452) 59-74-29
common@utmn.ru

Андреев Олег Валерьевич
заведующий кафедрой неорганической
и физической химии
Федеральное государственное
автономное образовательное учреждение
высшего образования «Тюменский
государственный университет»
625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6
доктор химических наук (02.00.04 - Физическая химия),
профессор, заслуженный деятель науки
8 (3452) 59-74-29
common@utmn.ru