

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Полевика Алексея Олеговича «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.

Автореферат представленной к защите диссертационной работы отражает результаты комплексного исследования синтеза, структуры и термоэлектрических свойств сложных сульфидов меди на основе синтетических аналогов минералов колюзита и оуэнсита. Актуальность работы связана с поиском новых экологически чистых и дешевых термоэлектрических материалов, что является одной из приоритетных задач современного материаловедения, поскольку классические системы на основе теллуридов висмута и свинца токсичны и дороги.

В диссертационной работе получены новые научные результаты: впервые синтезированы и детально охарактеризованы твердые растворы $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) со структурой колюзита и $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ со структурой оуэнсита, установлены границы областей гомогенности этих систем и выявлены особенности распределения катионов по кристаллографическим позициям в зависимости от химического состава. Охарактеризовано валентное состояние железа в этих структурах и установлены механизмы электронного переноса. В работе использован широкий арсенал современных физико-химических методов исследования: от синхротронной рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn , сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии до измерения транспортных и термоэлектрических свойств в широком диапазоне температур. Применение комплекса взаимодополняющих методов позволило получить достоверные данные об особенностях кристаллического строения, зарядовых состояниях атомов железа и механизмах электронного переноса. В частности, убедительно доказано участие атомов меди в процессах быстрого электронного обмена в структуре колюзитов.

Значимым практическим результатом работы являются установленные рекорды для данных классов соединений. Для железозамещенного колюзита состава $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ достигнут коэффициент термоэлектрической добротности $ZT = 0.8$ при температуре 700 К, что в шесть раз превышает показатели незамещенного аналога. Хотя система на основе оуэнсита пока демонстрирует низкие значения ZT , зафиксированная рекордно низкая решеточная теплопроводность ($\kappa \approx 0.2$ Вт/м·К при $T = 300$ К) открывает широкие перспективы для дальнейшей оптимизации этого материала путем варьирования катионного состава.

Структура автореферата логична, изложение материала ясное и последовательное. Результаты апробированы должным образом: опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, доложены на российских и международных конференциях.

Тем не менее, при прочтении автореферата возникло несколько вопросов и замечаний:

1. Несмотря на то, что целью работы является выявление закономерностей между составом, кристаллической и электронной структурой и термоэлектрическими свойствами железосодержащих синтетических аналогов минералов колюзита и оуэнсита, такие закономерности из текста автореферата прослеживаются недостаточно. Неясно, какие экспериментально обнаруженные особенности катионного распределения и разупорядочения являются наиболее существенными для реализации привлекательных термоэлектрических свойств и каким образом структурные особенности позволяют

управлять транспортными свойствами этих соединений. В автореферате также не представлены результаты расчета и анализа электронных структур исследованных соединений.

2. Вывод о том, что экспериментально обнаруженные низкие значения теплопроводности для всех исследованных оуэнситов могут быть связаны с ангармонизмом тепловых колебаний атомов выглядит как неподтвержденное предположение, так как текст автореферата не содержит сведений по анализу такого ангармонизма.

3. Вывод об антиферромагнитном упорядочении атомов железа в замещенных колюзитах противоречит экспериментальным данным, показывающим парамагнетизм указанных соединений.

4. Непонятно, каким образом уменьшение степени искажения тетраэдров $(\text{Cu/Fe})\text{S}_4$ в оуэнситах может указывать на стремление к металлическому типу проводимости и что, собственно, понимается под термином “стремление” в данном контексте.

5. Процедура независимого уточнения заселенностей всех элементов в замещенных колюзитах с очевидностью нереализуема при уточнении кристаллической структуры из данных рентгеновской дифракции.

6. Непонятно, как можно было измерить параметры элементарной ячейки фазы оуэнсита в области составов, где эта фаза не существует (см. рис. 8).

Приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы.

Подводя итог, исходя из содержания автореферата, а также количества и уровня опубликованных работ в российских и зарубежных рецензируемых журналах, считаю, что диссертационная работа Полевика Алексея Олеговича полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и её автор, Полевик Алексей Олегович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Абакумов Артем Михайлович

доктор химических наук (специальность 1.4.15 – Химия твердого тела), профессор, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», директор Центра энергетических технологий

Адрес: Большой бульвар, д. 30, стр. 1, г. Москва 121205, Россия

Тел.: +7 (495) 280-14-81 (доб. 3387)

E-mail: a.abakumov@skoltech.ru

Дата: 07.09.2026