

Отзыв

официального оппонента о диссертации Сотникова Александра Вадимовича
«Синтез соединений $(Gd_xDy_{1-x})_{3-n}S_4$ и $(Gd_xDy_{1-x})_2(NbS_2)_m$, их кристаллическая и
реальная структуры и термоэлектрические свойства»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность работы. Огромные запасы тепловых ресурсов в недрах Земли и постоянно увеличивающийся спрос на электрическую энергию для удовлетворения потребностей человека стимулируют развитие работ по созданию новых и оптимизации существующих альтернативных устройств, генерирующих электроэнергию из природного и техногенного тепла. В ряду преобразователей тепла активно рассматриваются возможности термоэлектрических устройств, использование которых позволит решить проблемы экономии и аккумулирования мировых запасов электроэнергии.

В последние годы материаловедение активно демонстрирует термоэлектрические (ТЭ) материалы, свойства которых определяют возможную эффективность работы термоэлектрических устройств. Этот факт, в свою очередь, способствует и в определенной мере активизирует развитие исследовательских работ по созданию высокотемпературных материалов для термоэлектрических преобразователей, например, на основе сульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой Th_3P_4 . Возможность регулирования концентраций структурно-равновесных вакансий и катионных замещений при сохранении типа решетки повышает интерес к такому роду объектов для оценки возможностей их использования в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов. Рассматриваемая работа, нацеленная на оптимизацию условий синтеза сульфидов РЗЭ, изучение природы дефектов и нарушений в реальных кристаллических структурах с их влиянием на термоэлектрические свойства, своей актуальностью не вызывает сомнений.

Цель рассматриваемой работы включает изучение реальной структуры высокотемпературных керамических материалов на основе твердых растворов сульфидов Gd и Dy и ее связи с термоэлектрическими свойствами.

Для достижения цели автором решались задачи:

- по разработке золь-гель метода синтеза однородных на молекулярном уровне полупроводниковых оксидов РЗЭ и твердых растворов на их основе;
- по оптимизации процессов синтеза простых и сложных сульфидов РЗЭ и Nb;
- по характеристике дальнего и ближнего порядков кристаллических решеток материалов на основе сульфидов f- и d- элементов;
- по изучению температурных зависимостей термоэлектрических характеристик и их взаимосвязи с особенностями реальных структур таких материалов.

Основная идея диссертации, вытекающая из актуальности проблемы и задач по ее решению, представляется как «Изучение реальной структуры керамических материалов на основе твердых растворов сульфидов РЗЭ и ее связь с термоэлектрическими свойствами». Диссертационная работа Сотникова А.В. посвящена решению актуальной задачи, связанной с получением эффективных высокотемпературных термоэлектрических материалов на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов. При этом в рамках полупроводникового материаловедения в работе подробно рассмотрены условия синтеза простых и смешанных сульфидов РЗЭ, особенности морфологии образующихся кристаллитов и их реальная структура во взаимосвязи с функциональными свойствами материалов. Предложенная автором оптимизация процессов синтеза для получения однородных по распределению элементов твердых растворов $\gamma-(Gd_xDy_{1-x})_{3-n}[V_{Ln,n}]S_4$, а также 5 новых по составу слоистых соединений с несоизмеримой структурой $(Gd_xDy_{1-x}S)_2(NbS_2)_m$ реализована впервые. Ее обоснованность кинетикой сульфидирования оксидов La, Gd, Dy и Y, установленным режимом формирования керамических образцов и отработанным алгоритмом исследования реальной структуры образцов, не вызывает

сомнений. Квалифицированным набором современных физико-химических методов. установлено, что удельная площадь поверхности кристаллитов, вызывающая изменение числа деформационных центров, определяет величину теплопроводности твердых растворов $\gamma\text{-Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S}_{1.49}$. Показано, что использование твердых растворов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})$ увеличивает термоэлектрическую добротность ZT до 0.13 при $T = 873\text{K}$ и имеет тенденцию к повышению этой величины относительно известного соединения $(\text{LaS})_{1.140}\text{NbS}_2$ с $ZT=0.14$ при более высоких температурах. Такая тенденция коррелирует с понижением степени кристалличности (уменьшением области когерентного рассеяния рентгеновского пучка) керамических образцов и определяется нарушением ближнего порядка кристаллической решетки.

Таким образом, **наиболее значимыми** следует признать результаты

- по алгоритму оптимизации процессов формирования термоэлектрических материалов на основе твердых растворов сульфидов РЗЭ и d-металлов с кубической типа Th_3P_4 решеткой, а также слоистых соединений с несоизмерными подрешетками, однородных по пространственному распределению катионов;
- по кинетическим параметрам процесса сульфидирования оксидов РЗЭ;
- по выяснению особенностей химического и структурного составов в сопоставлении с характером реальных структур соответствующих керамических материалов;
- по корреляционным взаимосвязям между структурно-равновесными катионными вакансиями и деформационными центрами на границах кристаллитов;
- по влиянию ближнего порядка кристаллической решетки на термоэлектрические свойства материалов на основе смешанных сульфидов РЗЭ и ниобия.

Новыми научными результатами, полученными автором лично, являются

- получение промежуточных реагентов в форме простых и смешанных оксидов элементов с однородным распределением компонентов на молекулярном уровне;
- оптимизация синтеза твердых растворов сульфидов элементов с однородным распределением компонентов, основанная на кинетических особенностях процессов сульфидирования их оксидов;
- результаты исследований реальной структуры твердых растворов сульфидов с заданными концентрациями вакансий в катионной подрешетке, полученные с использованием набора физико-химических методов в рамках предложенного эффективного алгоритма;
- взаимосвязь аномального снижения теплопроводности и концентрации деформационных центров на границах кристаллитов в керамике из твердых растворов на основе сульфидов РЗЭ.

Практическая значимость работы определяется следующими возможностями.

Впервые синтезированные по оригинальной методике и хорошо аттестованные материалы на основе сульфидов РЗЭ и d-металлов благодаря своим термоэлектрическим свойствам и управляемой модификацией могут стимулировать разработку и создание прототипов с иными качественными характеристиками. Совокупность полученных экспериментальных результатов представляется как фундаментальная основа, способная активизировать работы в области получения и практической реализации новых эффективных термоэлектрических материалов.

Достоверность полученных результатов подтверждается квалифицированным применением современного оборудования и методик экспериментальных исследований, а также достойной публикационной активностью автора. По теме диссертации имеется 5 статей и 7 тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

Соответствие специальности. Представленная к защите работа выполнена в соответствии с планами РАН по п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы». Поэтому ее соответствие паспорту специальности

02.00.01 – неорганическая химия не вызывает сомнений

Основное содержание диссертации. Диссертация Сотникова А.И. изложена на 147 страницах, содержит 59 рисунков и 14 таблиц. Работа оформлена в соответствии с требованиями действующих стандартов и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (205 наименований) и приложения.

Во введении отмечается актуальность, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость и изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором дан подробный анализ и детальное описание работ по синтезу сложных соединений сульфидов РЗЭ с вакансионной системой, созданию и изучению термоэлектрических материалов на основе сульфидов РЗЭ и переходных металлов.

На основании анализа делается вывод об актуальности диссертационного исследования, выбраны основные объекты, и сформулированы задачи по его выполнению.

Во второй главе приводится описание методик получения высокооднородных на молекулярном уровне по распределению катионов Gd^{3+} и Dy^{3+} твердых растворов из оксидов РЗЭ, их сульфидирования газообразными продуктами разложения роданида аммония с получением твердых растворов сульфидов составов $\gamma-(Gd_xDy_{1-x})S_{1.5-y}$, а также несоразмерных слоистых соединений $(Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS_2)_m$. Последующее спекание синтезированных порошков методом горячего прессования в вакууме обеспечивало получение керамик, как объектов для подробной физико-химической характеристики и рассмотрения их термоэлектрических свойств.

Обсуждение многофакторной экспериментальной проработки темы диссертации сосредоточено **в третьей главе**, где автор, анализируя всю совокупности полученных результатов, демонстрирует убедительную оценку влияния дефектов в исследованных простых и сложных сульфидах элементов на их фононные спектры и теплопроводность. В частности, показательны результаты исследований несоразмерных слоистых соединений $(Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS_2)_m$, где в подсистему $[LnS]$ вводятся два редкоземельных элемента с различными радиусами ионов для создания нарушений ближнего порядка решетки и, следовательно, для увеличения числа центров рассеяния фононов. Это позволило направленным образом снизить теплопроводность материала и повысить его термоэлектрическую эффективность.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением комплекса современных физико-химических методов исследования, многократным повторением экспериментов, обоснованным выбором используемых методик и совпадением основных полученных результатов с данными других исследователей.

В заключении приведены основные результаты и выводы, а также обсуждаются перспективные направления дальнейших исследований.

Таким образом, в рассматриваемой диссертации представляется законченное научное исследование, выполненное автором на актуальную тему с привлечением современной экспериментальной техники, обеспечившей получение достоверных результатов. Убедительная аргументация в рамках современного материаловедения обеспечивает высокий научный уровень результатов и их практическую значимость.

Вместе с тем, при ознакомлении с работой возникли следующие **вопросы и замечания.**

- Чем обоснован выбор гадолиния и диспрозия для получения высокотемпературных керамических материалов с перспективой термоэлектриков? Рассматривалась ли возможность и необходимость выяснения взаимосвязи термоэлектрических характеристик твердых растворов с их реальной структурой для других сульфидов РЗЭ?

- Не корректно считать взаимодействие оксидов элементов с газообразными сульфидизаторами твердофазным синтезом.

- Следует пояснить физический смысл понятия «добротность», определяющего

эффективность термоэлектрического устройства. Желательно также хотя бы схематично смоделировать это устройство, используя рассматриваемые в работе объекты.

- Также желательно пояснить, как при расчете площади границ кристаллита в прессованных сульфидах (стр. 72) оценивалась его толщина.

- Учитывая склонность сульфидов РЗЭ к диспропорционированию при высоких температурах, требуется более тщательно оценивать воспроизводимость состава объектов исследования после горячего прессования. Какие приемы использовались в работе для ее обеспечения?

Приведенные замечания не снижают высокий уровень исследований, выполненных в рассматриваемой диссертации. Они носят, скорее всего, рекомендательный характер для продолжения исследовательской работы по этой актуальной и перспективной тематике.

Общее заключение и выводы.

Выполненная с привлечением большого объема экспериментальных результатов диссертация Сотникова А.В. является законченной квалификационной научно-исследовательской работой, имеет внутреннее единство и полностью соответствует заявленной специальности 02.00.01 – неорганическая химия. В ней, на основании полученных лично автором результатов, решены научные задачи в области материаловедения и получения пространственно однородных сульфидов заданного химического состава и реальной структуры. По ее основным результатам опубликовано 5 статей из перечня ВАК РФ, индексируемых в системе Web of Science, и 7 тезисов докладов в материалах российских и зарубежных конференций. Автореферат и публикации правильно и достаточно полно отражают содержание диссертации.

Своей актуальностью, новизной, достоверностью, объемом экспериментов, научной и практической значимостью рассматриваемая диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. с изменениями от 21.04.2016 г. № 335, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Ее автор, Сотников Александр Вадимович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник лаборатории химии соединений РЗЭ
Института химии твердого тела УрО РАН,
доктор химических наук,
профессор по специальности 02.00.01 – неорганическая химия
член-корреспондент РАН.
Согласен на обработку персональных данных.

04.03.2019

Бамбуров Виталий Григорьевич

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН.
620990, г. Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91
тел. 8(343) 374-59-52
e-mail: bam@ihim.uran.ru

Подпись Бамбурова В.Г.
ученый секретарь ИХТТ
доктор химических наук

Т.А. Денисова