

«Утверждаю»

Проректор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Московский
государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

«» А.А.Федянин
« » 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу СОТНИКОВА АЛЕКСАНДРА ВАДИМОВИЧА «Синтез соединений $(Gd_xDy_{1-x})_{3-n}S_4$ и $(Gd_xDy_{1-x})_z(NbS_2)_m$, их кристаллическая и реальная структуры и термоэлектрические свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Традиционные термоэлектрические материалы, рабочий элемент которых создан на основе теллуридов висмута и свинца, не удовлетворяют современным потребностям общества. Они характеризуются невысокой производительностью и содержат редкие или токсичные элементы, использование которых либо угрожает окружающей среде, либо находится под угрозой из-за ожидаемого истощения природных запасов. Для разработки новых термоэлектрических материалов с большей эффективностью и экономической и экологической выгодой приходится отказываться от идей А.В. Иоффе о термоэлектриках как узкозонных проводниках, состоящих из тяжелых атомов, и переходить к новым концепциям разработки. С середины 90-х годов прошлого столетия такие

работы ведутся по разным направлениям, однако единой теории создания термоэлектрических материалов не существует, и приходится руководствоваться некоторыми общими эмпирическими соображениями. К ним относятся понятия о фононной инженерии, подход «фононное стекло – электронный кристалл, переход в наноразмерное состояние и некоторые другие, применение которых позволило создавать успешные лабораторные образцы довольно эффективных термоэлектрических материалов, но все еще уступающих по добротности традиционным теллуридам. В этой связи актуальной проблемой является поиск и разработка новых термоэлектрических материалов, разработка методов их синтеза и выявление влияния кристаллической, электронной и реальной структуры на составляющие термоэлектрической добротности.

В работе А.В. Сотникова в качестве объектов исследования выбраны халькогенидные производные редкоземельных металлов. Первый тип объектов состоит из так называемых полупорных сульфидов гадолиния и диспрозия и твердых растворов между ними, которые кристаллизуются в дефектном варианте Th_3P_4 . Второй тип объектов – это несоизмерные (по другому – «мисфитные») сульфиды, состоящие из двух несогласованных подструктур – моносulfидов гадолиния-диспрозия и дисulfида ниобия. Хотя оба типа объектов были известны до начала работы А.В.Сотникова, внимание к ним как к термоэлектрическим материалам почти не привлекалось. В настоящем исследовании А.В.Сотниковым разработаны подходы к синтезу этих соединений с обращением особого внимания на однородность получаемых продуктов, проведена детальная аттестация протяженной и локальной кристаллической структуры, а также исследованы свойства, составляющие термоэлектрическую добротность. В результате обобщения всех данных автору удалось сделать заключения о взаимосвязи реальной структуры и термоэлектрических свойств. Совокупность полученных данных представляет новые знания в области синтеза и

термоэлектрических свойств простых и сложных сульфидов редкоземельных металлов, что и составляет новизну работы.

Устоявшиеся в неорганической химии методы и подходы оказались непригодными для получения однородных сульфидов и их производных, исследуемых в настоящей работе, в связи с чем, автором решена задача разработки нового метода синтеза таких соединений. Суть предложенного метода заключается в синтезе исходных поликристаллических оксидов с применением подходов золь-гель технологии, а затем сульфидировании их оригинальным способом. Последний заключается в применении роданида аммония как источника сульфидирующих реагентов – дисульфида углерода и сероводорода, которые выделяются из роданида аммония при нагревании. С целью полного контроля над условиями синтеза автор установил кинетические параметры протекающих реакций. Все полученные образцы автором тщательно охарактеризованы. Особое внимание уделено установлению микроструктуры, дефектов, включая нестехиометрию и деформацию напряжения, и локального окружения атомов, для чего использованы различные методы, включающие рентгенофазовый анализ, определение теплоемкости, рамановскую спектроскопию, магнетохимию, а в отдельных случаях и EXAFS-спектроскопию. Совокупность полученных данных и их взаимное дополнение обеспечивают достоверность результатов.

Диссертация А.В. Сотникова построена по классическим канонам. Она изложена на 147 страницах, проиллюстрирована 59 рисунками и содержит 14 таблиц. Список литературы составляет 205 наименований. Диссертация открывается введением, в котором обоснована актуальность темы и выбор объектов исследования и ставятся цели и задачи исследования. Глава 1 посвящена обзору литературы, состоящему из двух логических разделов. Первый посвящен описанию термоэлектрических материалов и состоянию исследований в этой области, а второй – сульфидам как объектам исследования. В главе 2 сведены все методики, использованные автором в ходе выполнения диссертационной работы, включая синтетические подходы

и методы исследования веществ, что включает физико-химическую аттестацию промежуточных и целевых продуктов, а также методы определения термоэлектрических свойств. Глава 3 посвящена описанию и обсуждению полученных результатов, разделенных на три раздела в соответствии с типом объектов исследования. Первые два раздела посвящены полупроводникам сульфидов гадолиния и твердым растворам, образованным сульфидом гадолиния и диспрозия, а третий раздел описывает несоответствующие слоистые соединения с участием дисульфида ниобия. Диссертация завершается заключением и выводами, в которых представлены основные закономерности, выявленные в ходе выполнения данной диссертационной работы. Следует отметить, что хотя высокие значения термоэлектрической добротности не были достигнуты автором, проведенное исследование позволило установить важную взаимосвязь между строением исследуемых сульфидов с их термоэлектрическими свойствами. В частности, автор установил, что существует прямая взаимосвязь между дефектами реальной и кристаллической структуры и коэффициентом Зеебека, что напрямую влияет на величину термоэлектрической добротности. С другой стороны, автором установлено, что нарушение ближнего порядка в твердых растворах и несоответствующих слоистых фазах связано с центрами деформации в кристаллитах и благоприятствует повышению термоэлектрической добротности вырожденных полупроводников.

Несмотря на общее положительное впечатление, по отдельным пунктам диссертации имеются замечания.

1. Автор утверждает, что для достижения цели работы решена задача оптимизации процессов синтеза химически и структурно однородных твердых растворов сульфидов гадолиния и диспрозия. В самом деле, автору удалось получить требуемые однородные образцы, однако процесс оптимизации свелся к установлению кинетических параметров без четкого выделения параметров оптимизации. Возможно, в данном случае уместно было утверждать, что с использованием кинетических моделей разработана

оригинальная методика синтеза искомых образцов, не выставляя оптимизацию как метод достижения результата.

2. На рисунке 52 зависимость эффективного магнитного момента от мольной доли гадолиния аппроксимирована линейно с коэффициентом корреляции $R^2 = 99\%$. Однако из рисунка хорошо видно, что при мольной доле гадолиния между 0.10 и 0.15 существует особенность, более того, она, вероятно, соответствует немонотонному ходу зависимости температуры Вейса от мольной доли гадолиния, представленной на панели (б) того же рисунка. Эта немонотонность настолько существенна, что указывает на смену антиферромагнитных корреляций ферромагнитными, поэтому игнорировать ее при обсуждении магнитного момента невозможно.

3. Использование идеального числа Лоренца (L_0) для расчета электронного вклада в теплопроводность вряд ли оправдано. При высоких температурах и в условиях неподчинения теплоемкости закону Дюлонга-Пти существенен температурный вклад в число Лоренца, который делает его истинное значение значительно выше L_0 . Следовательно, приведенные в разделе 3.4.6 данные об электронном вкладе в общую теплопроводность могут быть сильно занижены, иными словами, механизмы теплопередачи, связанные с кристаллической и реальной структурой несоизмерных сульфидов, могут оказаться более сложными, чем те, что обсуждаются в соответствующем разделе.

Замечания носят частный характер, они не могут повлиять на основные заключения и выводы, сделанные в работе. Скорее, они показывают пути возможного развития исследований в данной области неорганической химии.

В целом, можно заключить, что диссертация А.В. Сотникова является законченным исследованием, выполненным в области неорганической химии, что выражается соответствием объектов и подходов пунктам 1 и 5 паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия, утвержденного ВАК РФ (<https://teacode.com/online/vak/p02-00-01.html>). В работе решены задачи разработки методов синтеза семейства сульфидных производных

некоторых металлов (Gd, Dy, Nb), а также установления взаимосвязи между их реальной структурой и термоэлектрическими свойствами. Автореферат полно передает содержание работы. Результаты исследования опубликованы в 5-ти статьях в отечественных и международных журналах и представлены на 4-х конференциях. Таким образом, работа А.В. Сотникова соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 58 от «25» марта 2019 г.

Отзыв подготовил Шевельков Андрей Владимирович

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1 стр. 3

Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии


Телефон: +7-495-939-20-74

Электронная почта: shev@inorg.chem.msu.ru

Заведующий кафедрой неорганической химии

Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

д.х.н.



А.В. Шевельков

Ученый секретарь кафедры неорганической химии

к.х.н.

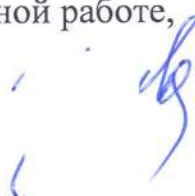


Е.С. Климашина

Зам. декана Химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,

д.х.н.



М.Э.Зверева