

"УТВЕРЖДАЮ"

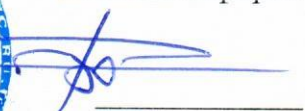
Проректор по научной работе

Университета ИТМО,

доктор технических наук, профессор



В.О. Никифоров


" 08 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» на диссертационную работу **Панченко Викторнии Петровны** на тему **"Получение термостабильного среднетемпературного термоэлектрического материала в системе Zn-Sb"**, представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 – «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Актуальность темы выполненной работы

В настоящее время термоэлектрическое преобразование энергии используется в промышленности и энергетике с мощностями, охватывающими одиннадцать порядков – от микроватт до сотен киловатт. Термоэлектрические генераторы незаменимы в дальнем космосе, широко используются как источники электроэнергии для катодной защиты трубопроводов от коррозии, востребованы в возобновляемых источниках энергии. Перспективной областью применения термоэлектрических генераторов в настоящее время является преобразование в электроэнергию отработанного тепла от агрегатов автомобилей и других транспортных средств, а также электростанций и промышленных установок. Кроме генерации электроэнергии термоэлектричество также достаточно широко используется для охлаждения. К неоспоримым преимуществам термоэлектрического метода охлаждения относятся: малые габариты охладителя, большой ресурс работы, долговечность, отсутствие движущихся частей, произвольная ориентация в пространстве, простота управления, технологическая гибкость конструкции и возможность органичного совмещения охладителя с функциональным элементом.

Основной проблемой в решении задач термоэлектрического преобразования электроэнергии является поиск соответствующих термоэлектрических материалов. Основная проблема, мешающая широкому распространению использования термоэлектрических генераторов, состоит в том, что их эффективность мала.

ZT доступных в настоящее время генераторных термоэлектрических материалов относительно низка. У лучших коммерчески доступных термоэлектрических материалов безразмерный показатель термоэлектрической добротности ZT не превышает единицу.

Поэтому разработка поиск новых материалов и создание технологий получения эффективных термоэлектрических материалов является в настоящее время актуальной задачей.

Новизна исследования и полученных результатов диссертационных исследований автора

Выполненная автором работа представляет собой систематическое исследование, направленное на разработку технологии получения эффективного среднетемпературного термоэлектрического материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ стабильного в рабочем диапазоне температур от 273 до 723 К.

Установлено, что для воспроизводимого получения однофазного материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ необходимо проводить синтез с избытком Zn относительно стехиометрического состава.

Определен предел растворимости Zn в твердом растворе внедрения на основе соединения $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

Показано, что наличие межузельного Zn в соединении $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ не является условием сохранения стабильности данной фазы.

Проведена оценка предела растворения In в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

Найден оптимальный состав $\text{Zn}_{3.85}\text{In}_{0.25}\text{Sb}_3$, обладающий термоэлектрической эффективностью $ZT = 1,55$, и доказана его термостабильность.

Практическая значимость полученных результатов диссертационных исследований автора

Практическая значимость полученных результатов обусловлена тем, что в работе найдены технологические условия получения среднетемпературного материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ с высокой величиной термоэлектрической эффективности. В работе показано, что введение избыточного цинка и легирование индием позволяет, за счет оптимизации концентрации основных носителей заряда и снижения теплопроводности, увеличить термоэлектрическую добротность, а также получить однофазный и термостабильный материал. Результаты исследований, полученные автором, могут быть использованы в

технологических процессах получения термоэлектрического материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и родственных соединений.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

Материалы диссертации представлены на российских и международных конференциях различного уровня и достаточно полно отражены в публикациях автора. Основные научные результаты диссертации изложены в 11 статьях, опубликованных в журналах из списка, рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией, и индексируемых библиографическими базами данных Web of Science и Scopus.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов определяется корректной постановкой задачи, применением современных экспериментальных и теоретических подходов. Научные положения, интерпретация экспериментальных данных и выводы диссертационной работы непротиворечивы и согласуются с данными теоретических и экспериментальных исследований по теме работы, полученных другими авторами. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного сертифицированного оборудования и аттестованных методик исследования свойств материалов.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа содержит все необходимые разделы, отражающие проведенные исследования, и состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертационной работы составляет 109 страниц, включает в себя 46 рисунков и 8 таблиц. Список использованной литературы состоит из 109 источников.

Во введении автор обосновывает актуальность исследования термоэлектрического материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, формулирует цель и задачи исследования, научную новизну, практическую значимость, положения, выносимые на защиту, а также, делает краткое описание структуры и объема работы.

В **Главе 1** приводится обзор литературы по теме диссертационной работы. Приводится описание термоэлектрических эффектов (эффект Зеебека и эффект Пельтье). Обобщены данные о структуре, температурной стабильности, фазовых превращениях и термоэлектрических свойствах материалов на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. По результатам проведенного анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Глава 2 посвящена описанию методов получения и исследования термоэлектрического материала. Описаны установки и методы синтеза и компактирования материала. Также в данной главе описаны методы определения фазового и элементного составов (рентгеновская дифрактометрия и энергодисперсионная

рентгеновская спектроскопия) и структурных исследований (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия). Особое внимание уделено описанию установок и методов по измерению температурных зависимостей коэффициента Зеебека, электрического сопротивления и теплопроводности.

В Главе 3 представлены результаты экспериментальных исследований твердых растворов антимонида цинка, полученных методом механохимического синтеза с последующим процессом искрового плазменного спекания. Показано, что выбранным методом синтеза не удалось получить однофазный материал Zn_4Sb_3 . Требуемая фаза получалась с помощью процесса искрового спекания из материала, синтезируемого с добавлением избыточного цинка. В процессе спекания обнаружено электролитическое разложение материала из-за пропускания импульсов постоянного тока через материал при давлении 40 МПа. Показано, что для подавления электролитического разложения в ходе процесса спекания необходимо уменьшить величину пропускаемого электрического тока через материал, что достигается путем увеличения давления спекания до 100 МПа.

Исследование термостабильности однофазных образцов показало наличие деградации термоэлектрических свойств после 5 циклов нагрев-охлаждение в рабочем диапазоне материала. Показано, что в процессе термоциклирования происходит разложение β - Zn_4Sb_3 с образованием фазы $ZnSb$.

В Главе 4 изложены результаты исследования твердых растворов антимонида цинка $Zn_{4+x}Sb_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$), полученных методом прямого сплавления компонентов с последующим процессом искрового спекания. Показано, что методом прямого сплавления компонентов, воспроизводимо получить фазу β - Zn_4Sb_3 возможно только используя синтез с избытком Zn относительно стехиометрического состава. Определено, что избыточный Zn входит в фазу β - Zn_4Sb_3 по механизму внедрения. Тип твердого раствора не изменяется в зависимости от содержания Zn в исходной шихте. Установлено предельное содержание Zn в твердом растворе внедрения на основе соединения β - Zn_4Sb_3 равно 58,57 ат.%, что соответствует твердому раствору состава $Zn_{4,1}Sb_3$. В образцах, содержащих 59,28 и 60 ат.% Zn , после спекания помимо основной фазы β - Zn_4Sb_3 наблюдали выделения избыточного Zn .

Исследование температурных зависимостей термоэлектрических свойств образцов $Zn_{4+x}Sb_3$ показало, что с ростом содержания межузельного цинка наблюдалось уменьшение электропроводности из-за снижения концентрации носителей заряда в образцах, также наблюдалось снижение теплопроводности фазы β - Zn_4Sb_3 . Наибольшие значения термоэлектрической добротности во всем диапазоне температур наблюдали для однофазных образцов, значения ZT увеличивались при увеличении содержания Zn в

исходной шихте. Максимальное значение термоэлектрической добротности ZT составило 1,23 для состава твердого раствора внедрения $Zn_{4,1}Sb_3$.

Испытания термостабильности полученного материала показало, что в образцах, содержащих менее 58.57 ат.% Zn, произошло выделение фазы $ZnSb$, остальные образцы содержали только фазу $\beta-Zn_4Sb_3$. Исследование температурных зависимостей термоэлектрических свойств однофазных образцов, прошедших термоциклические испытания, показало увеличение теплопроводности, и как следствие снижение термоэлектрической добротности, что говорит об обеднении твердого раствора атомами межузельного цинка.

В Главе 5 изложены результаты исследования влияния легирования индия на структуру, термостабильность и термоэлектрические свойства образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.30$ и 0.35). Исследуемые образцы были полученных методом прямого сплавления компонентов с последующим процессом искрового спекания. Методом рентгеновской дифракции показано, что во всех синтезируемых образцов на кроме основной фазы $\beta-Zn_4Sb_3$, присутствовала фаза металлического Zn, а в образцах $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ ($x = 0.2, 0.25, 0.30$ и 0.35) наблюдали еще фазу $InSb$. Исследование параметра решетки фазы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ в зависимости от концентрации In в твердом растворе показало, что до концентрации $x = 0,2$ индий растворяется по механизму замещения, а при $x > 0,2$ преимущественно по механизму внедрения. Процесс искрового спекания приводил к растворению Zn и In в фазе $\beta-Zn_4Sb_3$, в результате после компактирования все образцы, кроме $Zn_{3,75}In_{0,35}Sb_3$, содержали только фазу $\beta-Zn_4Sb_3$, образец $Zn_{3,75}In_{0,35}Sb_3$ представлял собой смесь фаз $\beta-Zn_4Sb_3$ и $ZnSb$.

Измерения термоэлектрических свойств показали, что с ростом уровня легирования индием наблюдается снижение электропроводности во всем диапазоне температур, что связано со снижением концентрации носителей заряда по мере увеличения содержания In в образцах. Коэффициент Зеебека образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$, увеличивается с увеличением содержания индия в измеренном диапазоне температур. Снижение коэффициента Зеебека выше 650 K связано со снижением температуры перехода к собственной проводимости. Введение индия в фазу $\beta-Zn_4Sb_3$ на позиции цинка, вносит точечные дефекты и искажения решетки из-за большой разницы в массе между In и Zn, поэтому рассеяние на дополнительных точечных дефектах позволило снизить теплопроводность легированных образцов в сравнении с нелегированными. Максимальная термоэлектрическая эффективность $ZT \approx 1.55$ при температуре 673 K получена для материалов $Zn_{3,9}In_{0,2}Sb_3$ и $Zn_{3,85}In_{0,25}Sb_3$.

Исследование термостабильности фазового состава образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ показало,

что фазовый состав образцов, легированных индием не изменился. По данным о фазовом составе и параметрах кристаллической структуры определен диапазон концентраций In в фазе $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$, сохраняющий фазовую стабильность материала, составляет от $x = 0,15$ до $x = 0,30$. Изменения термоэлектрической добротности для образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ ($0,15 \leq x \leq 0,3$) были минимальными, что позволяет сделать вывод о термостабильности данных образцов.

В **Заключении** приводятся основные выводы и результаты работы.

Автореферат диссертации полно и правильно отражает ее содержание.

Полученные в диссертационной работе результаты обладают научной новизной и практической значимостью. Результаты исследований могут быть положены в основу технологического процесса получения материалов с заданными свойствами на основе антимонида цинка, являющегося одним из перспективных термоэлектрических материалов генераторного назначения. Результаты работы, представленной в диссертации, могут быть востребованы в АО «Гиредмет» (г. Москва), ФГУП «РФЯЦ - ВНИИЭФ» (г. Саров), Физико-техническом институте им. Иоффе (г. Санкт-Петербург), Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка).

Замечания по диссертационной работе:

1. При отработке технологии получения среднетемпературного термоэлектрического материала β - Zn_4Sb_3 не рассмотрено влияние температуры, времени, амплитуды и продолжительности импульсов при искровом плазменном спекании на структуру и свойства материала.

2. В работе недостаточно уделено внимания влиянию размеров частиц исходного порошка на особенности процесса формирования структуры и соответственно свойств β - Zn_4Sb_3 .

3. Из текста диссертационной работы не совсем ясен выбор In в качестве легирующего компонента.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности выполненных исследований и не влияют на общую положительную оценку представленной диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Панченко Виктории Петровны "Получение термостабильного среднетемпературного термоэлектрического материала в системе Zn-Sb" является завершенным научным исследованием, выполненным по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Выводы и заключения,

Отзыв рассмотрен и единогласно одобрен на заседании учёного совета
мегафакультета биотехнологий и низкотемпературных систем Университета ИТМО,
Протокол № 11 от 29.06.2022 года.

Баранов И.В.

" 8 " 08 2022 г.

официальный сайт: www.itmo.ru

Подпись Баранова И.В.
удостоверяю
Менеджер ОПС
Шипик В.А.

