

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.479.04, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «07» сентября 2023 г. № 11

О присуждении Кубеновой Маржан Маликовне, гражданке Республики Казахстан, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Термоэлектрические свойства нанокристаллических сульфидов меди, допированных натрием» по научной специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите «08» июня 2023 года (протокол № 5) диссертационным советом 24.2.479.04, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32), приказ № 519/нк от 24.03.2023 г.

Соискатель Кубенова Маржан Маликовна, 11 ноября 1990 года рождения. В 2015 г. окончила Некоммерческое акционерное общество «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева» по специальности 6М074000 «Нanomатериалы и нанотехнологии» с присуждением степени магистра технических наук.

В 2017 году была прикреплена к кафедре общей физики физико-технического института Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной

специальности 1.4.4. Физическая химия. В настоящее время работает в Некоммерческом акционерном обществе «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева» Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в должности научного сотрудника.

Диссертация выполнена на кафедре общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и в Некоммерческом акционерном обществе «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева» в научно-исследовательском институте «Евразийский институт физико-энергетических исследований и наукоемких технологий» Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Научный руководитель – Балапанов Малик Хамитович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Научный консультант – Кутербек Кайрат Атажанович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор-исследователь Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева.

Официальные оппоненты:

1. Борисов Иван Михайлович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра физической и органической химии, профессор,

2. Меренцов Александр Ильич, кандидат физико-математических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория электрических явлений, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Бабушкиным Алексеем Николаевичем – доктором физико-математических наук, профессором, профессором кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем, директором (начальником) подразделения «Школа наук», Вилисовой Еленой Анатольевной – кандидатом физико-математических наук, доцентом, доцентом кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем, указали, что диссертационная работа является завершенной научно-квалификационной работой. По своей новизне, практической значимости, объему полученных данных, их достоверности, по количеству и уровню публикаций, диссертация отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации. Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

По материалам диссертационной работы опубликовано 17 работ, из которых 10 научных статей, из них 3 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, в 7 статьях в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 1 патент, 6 статей и тезисов докладов в сборниках Всероссийских и Международных научных конференций.

Общий объём публикаций по теме диссертации 8,4 п.л. Авторский вклад составляет 2,1 п.л. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. M.Kh. Balapanov, R.Kh. Ishembetov, K.A. Kuterbekov, M.M. Kubenova, R.F. Almukhametov, R.A. Yakshibaev. Transport phenomena in superionic $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$) compounds // Ionics. – 2018. – V. 24, No 5. – P. 1349-1356. DOI: 10.1007/s11581-017-2299-z

2. M.K. Balapanov, M.M. Kubenova, K.A. Kuterbekov, R.K. Ishembetov, R.A. Yakshibaev. Phase analysis, thermal and thermoelectric properties of nanocrystalline $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$, $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ alloys // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2018. – Vol .2.– P.231-241. DOI: 10.29317/EJPFM.2018020304

3. M.M. Kubenova, M.Kh. Balapanov, K.A. Kuterbekov, R.Kh. Ishembetov, A.M. Kabyshev, Y.Kh. Yulaeva Phase composition and thermoelectric properties of the nanocomposite alloys $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x-y}\text{S}$ // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2020. – V. 4, No. 1. – P. 67-85. DOI: 10.29317/ejpfm.2020040108

4. M.M. Kubenova, M.K. Balapanov, K.A. Kuterbekov, R.K. Ishembetov, K.Z. Bekmyrza, A.M. Kabyshev Some Thermoelectric Phenomena in Copper Chalcogenides Re-placed by Lithium and Sodium Alkaline Metals // Nanomaterials. – 2021. – V. 11, No. 9. – P. 2238. DOI: 10.3390/nano11092238

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Ведущей организации ФГАОУ «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Отзыв положительный.

Имеются замечания: 1) В работе не обсуждены причины снижения теплопроводности в системах с ионным переносом. Проблема достижения высокой термоэлектрической добротности связана с реализацией в материале взаимнопротиворечащих друг другу параметров электро- теплопереноса, которые можно было бы, возможно, контролировать с помощью

управляемого ионного переноса.

2) Хотелось бы увидеть более детальное обоснование введения в состав сульфида меди легких ионов натрия и лития. Какую роль ионы легких металлов играют для достижения приемлемой термоэлектрической добротности?

3) Изученные материалы имеют ионно-электронную проводимость, ионный перенос по ионам меди. Каким образом автор выделял из общей проводимости ионный и электронный вклады, наблюдалась ли поляризация образцов при исследовании электропроводности на постоянном токе.

2. Официального оппонента, кандидата физико-математических наук, доцента, старшего научного сотрудника лаборатории электрических явлений Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской Академии наук Меренцова Александра Ильича. Отзыв положительный.

Имеются замечания: 1) Из введения совсем не понятен выбор объекта исследований. Почему были выбраны именно те концентрации натрия и меди которые обсуждаются в диссертации? К тому же, почему исследованы соединения с малым содержанием натрия (глава 5) и соединения $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ с литием (глава 6)?

2) Автор активно использовал англоязычные источники при написании литературного обзора, что, несомненно, хорошо. Однако, перевод первоисточников на русский язык выполнен иногда не адекватно – предложения не согласованы (например, с. 14, 15, 16, 17, 40, 53), термины употребляются не верно или не те: «ингибирование» (с.7), «полосы» (с. 18) и др.

3) Методу СЭМ уделено незаслуженно мало места в тексте работы. Так, в главе 2 методу посвящен один маленький абзац со ссылкой на работу [211], хотя в диссертации следовало более подробно описать методику, все - таки это не статья в журнал, где можно ограничиться только ссылкой. Более того, в главе 3 стоило бы более интенсивно использовать данный метод, поскольку, вкупе с EDA, он позволяет определить химический состав

образца. Приведенные же на рис. 15 и 16 спектры сами по себе не информативны, из них необходимо было определить химический состав. Метод ДСК же, например, описан в этом же разделе более подробно, хотя тоже является стандартной методикой. Раздел 2.4 в главе 2 остался для меня загадкой, так как из него так и осталось не понятно, как измерялась температуропроводность. Из одной фразы на с. 69 это сложно понять.

4) Информация по фазовым переходам на основе ДСК вполне однозначна и согласуется с литературой. Однако рисунки 17-18 крайне плохо воспринимаемы. Они перегружены информацией, а пояснений к ним в тексте очень мало. Насколько я понимаю, эти графики взяты из программного обеспечения ДСК калориметра NETZSCH как есть, без дополнительной обработки. В диссертационной работе все - таки следует приводить обработанные кривые, без ненужных меток, но с необходимыми пояснениями.

5) На с. 83 делается вывод об увеличении энтальпии перехода с увеличением содержания меди при фиксированном содержании натрия. Вывод, безусловно, важный, но неплохо бы конкретизировать, как на основании ДСК сигнала вычислялась энтальпия перехода. В тексте диссертации эти пояснения отсутствуют.

6) На с. 84 говорится об «эндотермическом», а на с. 85 - об «экзотермическом» пике. Так все-таки, как идет превращение – с поглощением или с выделением тепла?

7) В пятой главе максимальное значение $ZT=0.3$ при 570 К получено для состава $Na_{0.15}Cu_{1.85}S$. Это значение, однако, меньше чем $ZT=0.84$ при 630 К для состава $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$. Можно ли сделать вывод, что для увеличения ZT нужно увеличивать содержание натрия и уменьшать содержание меди, причем медь должна быть в недостатке?

8) Глава 6 в контексте диссертации, на мой взгляд, совершенно не соответствует цели работы. Вся работа (как, в частности, следует из названия) посвящена допированию сульфида меди натрием, и тут неожиданно появляется литий, причем химический состав сплава $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$

даже не соответствует оптимальному составу по натрию $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$, определенному автором в предыдущих главах. Мотивация выбора именно такого состава в главе и выше в тексте отсутствует. Кроме того, метод синтеза (высокотемпературный) данного соединения отличается от метода синтеза соединений с натрием.

9) Стоит отметить, крайне небрежное отношение автора к обозначениям – одна и та же величина по тексту может обозначаться совершенно разными буквами, что не добавляет работе удобочитаемости.

2. Официального оппонента, доктора химических наук, профессора, профессора кафедры физической и органической химии Уфимского государственного нефтяного технического университета Борисова Ивана Михайловича. Отзыв положительный.

Имеются замечания: 1) В диссертации употребляются термины «проводимость» и «коэффициент термо-э.д.с.» без уточнения, о какой именно проводимости и термо-э.д.с. идет речь, хотя известно, что изучаемые материалы обладают смешанным электронно-ионным типом проводимости. 2) При описании методики измерения проводимости и коэффициента термо-э.д.с. не обоснована применимость использования стандартной экспериментальной установки ULVAC ZEM-3 в случае смешанного электронно-ионного проводника, каковым являются сульфид меди и его сплавы. 3) Диссертант не поясняет в работе выбор химического состава сплава $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, выходящего за рамки сформулированных задач работы, но по которому получен лучший практический результат и патент на новый термоэлектрический материал. 4) На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 19-20 диссертации) отчетливо видны пологие максимумы около 330 К. Однако, они никак не обсуждены в тексте диссертации. 5) В работе имеются погрешности, затрудняющие чтение и понимание текста. Приведем некоторые из них: - на странице 37 диссертации приведена фраза: «Напряжение, приложенное между токоведущими электродами при измерении электропроводности методом Хебба – Вагнера, должно быть ниже потенциала разложения исследуемой фазы (см. уравнение

(17) выше)», однако равенство 17 находится ниже по тексту, и оно не соответствует контексту приведенного предложения, а содержит формулу Писаренко для коэффициента термо-э.д.с.; - на легенде рис. 21 точки для двух составов обозначены одинаково ($\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$). Очевидно, один из этих составов должен соответствовать формуле $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$; - на с. 99 сказано: «На рисунках 29–30 наблюдается повышение температуропроводности с ростом температуры...», хотя на рисунках показана температурная зависимость теплопроводности; - на рис. 5 автореферата отсутствует шкала делений на осях».

3. Кандидата физико-математических наук, доцента кафедры медицинской физики с курсом информатики Башкирского государственного медицинского университета Зелеева Марата Хасановича. Отзыв положительный. Замечаний нет.

4. Кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника лаборатории экспериментальной физики Физико-математического института ФГБУН ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН» Макарова Павла Андреевича. Отзыв положительный. Имеются замечания: «В работе встречаются некоторые опечатки и смысловые несогласованности. Кроме того, в начале текста присутствует фраза «Получение оптимального сочетания всех трех свойств материала одновременно представляет собой сложную задачу», однако из предшествующего содержания не вполне ясно – какие именно три свойства материала имеются в виду?».

5. Доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника, заместителя директора по научной работе Института проблем сверхпластичности металлов РАН Назарова Айрата Ахметовича. Отзыв положительный. Замечаний нет.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– впервые синтезированы нанокompозитные сплавы с номинальными составами $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$, исследован их фазовый состав методом

рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Размеры частиц порошков находятся в пределах (10–96) нм согласно оценкам из полуширины рентгеновских линий. Электронная микроскопия дает размеры кристаллитов примерно от 60 до 600 нм, что обусловлено ростом зерен при спекании материала.

– сделан вывод, что электрические свойства нанокompозитных образцов определяются, в основном, кристаллитами халькоцита и дигенита. Присутствие нанокристаллов Na_2S_2 оказывает влияние на электрические свойства нанокompозитов в целом, разделяя проводящие зерна. Рост содержания натрия в сульфиде меди в пределах области твердой растворимости приводит к снижению проводимости, повышению коэффициента термо-э.д.с., уменьшению теплопроводности и к возрастанию термоэлектрической эффективности.

– обнаружено два эндотермических тепловых эффекта в сплавах $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$: около 380 К и вблизи 730 К, соответствующих структурному фазовому переходу из моноклинного халькоцита Cu_2S в суперионную гексагональную модификацию и структурному фазовому переходу из гексагональной модификации сульфида меди в также суперионную кубическую фазу Cu_2S , соответственно.

– обнаружено, что энтальпия фазового перехода в Cu_2S около 380 К в целом убывает с возрастанием содержания натрия в сплаве.

– для исследуемого нанокompозитного материала с номинальным составом $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ при теплопроводности около 0.2 Вт/мК получена максимальная термоэлектрическая эффективность величины $ZT = 0.84$ при температуре 630 К, что значительно выше, чем значение $ZT=0.2$ при той же температуре для легированного натрием Cu_9S_5 , достигнутое ранее в работе китайских ученых Z.H. Ge et al.

– получен гомогенный образец $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ с величиной безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT \geq 1$ в области (670-770) К, с локальными максимумами, достигающими $ZT=1.5\div 2.1$, что находится на

уровне лучших мировых достижений для объемных термоэлектрических материалов.

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что автором получены новые сведения о взаимосвязи фазового состава и параметров электронного, фононного и ионного переноса в нанокompозитных материалах на основе сульфида меди, вносящие вклад в развитие физики и химии многокомпонентных кристаллических систем.

Практическую значимость работы определяют полученные в ходе исследований сведения о влиянии температуры на электропроводность, термо-э.д.с. и теплопроводность нанокompозитных сульфидов $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$, полезные при разработке термоэлектрических материалов, работающих в среднетемпературном диапазоне. Для ряда материалов достигнута термоэлектрическая добротность $ZT \sim 1.5$ (670-770 К), что находится на уровне лучших значений для объемных термоэлектрических материалов. По итогам исследований получен Евразийский патент.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты получены с применением апробированных методов и методик экспериментальных исследований, осуществленных на современном сертифицированном оборудовании, поэтому достоверность результатов не вызывает сомнений. Экспериментальные данные обрабатывались с использованием статистических методов обработки данных, таких как, корреляционный и многофакторный анализ результатов лабораторных испытаний. Использованы сравнения авторских данных и данных, полученных ранее исследователями по рассматриваемой тематике.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в научных экспериментах, получении исходных данных, анализе литературных данных и полученных результатов, формулировании выводов и подготовке основных публикаций по выполненной работе. Все выводы основаны на данных, полученных автором лично или при его ключевом участии.

В ходе дискуссии по докладу было высказано критическое замечание, что в докладе и в презентации ничего не было сказано о погрешностях измерений.

Соискатель Кубенова М.М. ответила на задаваемые вопросы и привела аргументацию на высказанное замечание: относительные погрешности по всем видам измерений указаны в автореферате, и описаны в разделе методики измерений в диссертации.

На заседании 07.09.2023 г. диссертационный совет принял решение за решение научной задачи, имеющее значение для развития физической химии нанокompозитных термоэлектрических материалов, присудить Кубеновой Маржан Маликовне ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 9 докторов наук по профилю защищаемой диссертации, участвовавших в заседании; из 18 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 15, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель

диссертационного совета



Мустафин Ахат Газизьянович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Исмагилова Альбина Сабирьяновна

«07» сентября 2023 г.