

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Полевика Алексея Олеговича на тему: «Сложные сульфиды меди со структурой колюзита и оуэнсита как перспективные термоэлектрические материалы» по специальности 1.4.1. «Неорганическая химия» (химические науки).

Поиск разумной, экономичной и экологически безопасной альтернативы используемым в настоящее время термоэлектрическим материалам, построенным на основе токсичных и дорогостоящих теллуридов висмута и свинца является весьма важной задачей, стоящей перед экспериментаторами, работающими в области неорганической химии. В этой связи рецензируемая работа Полевика А.О. весьма *актуальна* и соответствует приоритету научно-технологического развития Российской Федерации, зафиксированном в пункте 21а «Стратегии научно-технологического развития России до 2035 года»: «переход к передовым технологиям проектирования и создания высокотехнологичной продукции, основанном на применении ... новых материалов и химических соединений...».

Диссертация Полевика А.О. обладает несомненной *научной новизной*, которая заключается в синтезе новых соединений переменного состава на основе минеральных прототипов: колюзита и оуэнсита, выявлении областей гомогенности твердых растворов, определении в них характера зарядового состояния, особенностей магнитного поведения и термоэлектрических свойств и установлении глобальных корреляций между составом, строением и термоэлектрическими свойствами изучаемых соединений.

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключался в подготовке, планировании и проведении экспериментальных работ, анализе и систематизации литературных данных, в интерпретации полученных данных, их последующем анализе и публикации материалов исследований.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке рекомендаций для разработки экологически чистых термоэлектрических материалов для последующего использования в сфере энергосбережения. Значимость работы также подкреплена пополнением международных баз структурных данных ICSD и CCDC.

По результатам работы диссертантом были опубликованы 4 научные публикации в рецензируемых журналах из списка, рекомендованных для защиты в Московском университете. Автор докладывал свои результаты на 11-ти российских и международных научных конференциях. Диссертационное исследование выполнялось при поддержке грантов Российского научного фонда и Министерства науки и высшего образования РФ. Часть исследований проводилось на оборудовании, приобретенном по Программе Развития МГУ. Все соответствующие ссылки на эти гранты и Программу Развития в диссертации и публикациях приведены корректно.

Диссертация Полевика А.О. написана грамотным научным языком, изложена на 136 страницах машинописного текста, включает в себя 72 рисунка и 26 таблиц. Список цитируемых источников актуален и состоит из 129 наименований. По структуре работа состоит из введения (глава 1), обзора литературы (глава 2), экспериментальной части (глава 3), результатов и их обсуждения (глава 4), выводов по работе (глава 5), списка цитируемой литературы, благодарностей и приложения, дополнительно содержащего 5 рисунков и 5 таблиц. К оформлению работы у оппонента есть определенные замечания, которые будут ниже отмечены в отзыве.

Во введении автор приводит обоснование актуальности представленной работы, аргументирует научную новизну и достоверность полученных результатов, конкретизирует теоретическую и практическую значимость работы, формулирует четыре защищаемых положения.

Глава 2 является литературным обзором объемом 30 страниц. Автор весьма в краткой форме систематизировал материал по основам термоэлектрического эффекта, сверхкратко перечислил традиционные

термоэлектрические материалы на основе скуттерудитов и теллуридов висмута и свинца, охарактеризовал некоторые сульфидные минералы меди и их синтетические аналоги, обладающие перспективными термоэлектрическими характеристиками (дигенит, халькозин, борнит, халькопирит, тетраэдрит). Более подробно были описаны синтетические аналоги минерала колюзита и твердые растворы на его основе, а также синтетические аналоги минерала оуэнсита. В завершении главы были конкретизированы объекты исследования – железосодержащие синтетические аналоги переменного состава минералов колюзита и оуэнсита. Задачами исследования явились синтез и уточнение кристаллических структур ряда поликристаллических и монокристаллических колюзитов и оуэнситов, определение областей существования их твердых растворов, установление особенностей их локальной структуры, измерение термоэлектрических свойств образцов, и, в конечном итоге, установление фундаментальной взаимосвязи состав - структура - функциональные свойства для этих изучаемых объектов.

У оппонента по этой главе имеются вопросы и некоторые замечания, как по существу, так и (в основном), редакционного и оформительского характера (причем, подавляющее большинство из них, к сожалению, относятся ко всем главам и приложению).

В качестве основного замечания по существу к этой главе следует высказать сожаление, что автор не привел подробного структурно-кристаллохимического-минералогического обзора по сульфидным минералам меди. Его присутствие сделало бы изложение материала этой главы более системным и логичным. В текущей редакции диссертации остается неясным, перечислил ли автор все существующие минералы меди, есть ли еще перспективные с точки зрения термоэлектрических свойств структурные типы сульфидов или нет.

Краткость изложения материала в ряде случаев приводит к потере весьма важной информации. Например, описывая тетраэдриты, автор ограничился лишь указанием идеализированной формулы $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, никак не упомянув про

многочисленные проблемы, связанные с нестехиометричным характером анионной подрешетки и разнообразными катионными замещениями в этой сложной по структуре и составу блеклой руде (см., например, [Biagioni et al. The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. American Mineralogist, Volume 105, p. 109–122, 2020, DOI: <https://doi.org/10.2138/am-2020-7128>], [Любимцева и др. К вопросу о позициях серы в кристаллических структурах минералов группы тетраэдрита: взаимосвязь заселенностей, эффективных размеров ионов и параметров элементарных ячеек. Доклады РАН. Науки о Земле, Т. 512, № 1, с. 5–10, 2023, DOI: <https://doi.org/10.31857/S2686739723601138>]).

Некоторые обозначения никак не комментируются в тексте работы. Например, что такое δ в формуле халькозина на стр. 13?

Ряд описаний кристаллических структур с точки зрения оппонента неудачны. Например: «... позиции металла, окруженные **тетраэдрами серы** ...» (стр. 15). Возникает вопрос – имеется в виду пустой кластер S_4 ? Или: «... структура (халькопирита) является **развитием** структуры сфалерита ...» (стр. 17). Непонятный термин, более того, ниже по тексту никак не конкретизируется механизм упорядочения катионов меди и железа.

У оппонента имеются многочисленные замечания редакционного характера, отмеченные ниже как (Ред. #), по оформлению рисунков, таблиц и верстке самого текста диссертации, которые автору, вероятно, необходимо учесть в случае возможного последующего издания диссертации в виде научной монографии.

Ред. 1). Серьезное недоумение отсутствие системного подхода в использовании русских (что предпочтительно, так как этот язык является официальным языком публикации диссертационной работы) либо английских подписей в рисунках. Во многих рисунках (10, 12, 16, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 32, 56, 57, 58, 59) подписи к осям либо поясняющие надписи в теле рисунков приведены на английском языке. С другой стороны, часть рисунков автор оформил на официальном языке диссертационного исследования.

Ред. 2). Низкое качество части рисунков, сильно затрудняющее восприятие информации (рис. 10, 12, 22, 23, 56, 57).

Ред. 3). Неоправданно большие и бросающиеся в глаза размеры шрифтов для нумерации рисунков или подрисуночных подписей (рис. 9, 11, 20, 33, 34, 36, 40, 46, 49, 60, 69).

Ред. 4). Чередование различных шрифтов (Arial, Times New Roman) в одном рисунке, присутствие различных кеглей для осей абсцисс и ординат.

Ред. 5). Автор, безусловно, освоил визуализатор Vesta. Тем не менее, с точки зрения оппонента, использование изображений кристаллических структур, построенных с его помощью, требует некоторой кристаллохимической грамотности, которую автор не всегда соблюдает. Например, использование разноцветных сине-красно-зеленых стрелок, символизирующих координатную систему при визуализации кубических структур с эквивалентными направлениями (рис. 5, 11, 15, 20, 29, 33, 37) лишено всякого смысла. Также требует определенной аккуратности соблюдение относительных размеров атомов различного химического сорта в кристалле, что не всегда наблюдается (рис. 3 – In существенно больше Sb; рис. 29, 30 – S заметно меньше всех металлов и т. д.).

Ред. 6). Отсутствие поясняющих легенд для ряда рисунков. Рис. 3 – In двуцветный – необходимо пояснение. Рис. 4 – неполная легенда, рис. 5, 15 – нет легенды вообще. Рис. 68 – опущено описание «синего» прямоугольника.

Ред. 7). Химические формулы всегда принято приводить прямым шрифтом, а не курсивным (стр. 63, 65).

Ред. 8). Неоправданное курсивное представление параметров Δ и Γ мессбауэровских спектров (рис. 38, 39, табл. 18).

Ред. 9). Отсутствие размерности величин (таблица 19).

Ред. 10). Неудачное макетирование страниц, приводящее к обилию на них пустого пространства (стр. 65, 67, 78, 89, 103).

Ред. 11). Неверные записи пространственных групп симметрии. Стр. 44: $P\bar{6}_2c$ вместо $P\bar{6}2c$; стр. 47: $Pm\text{-}3m$ вместо $Pm\bar{3}m$.

С точки зрения оппонента, стандартизация шрифтов, русскоязычного представления всех рисунков и таблиц, а также некоторая техническая работа по верстке диссертации, не потребовала бы от автора значительных усилий и значительно улучшило визуальное впечатление от рецензируемого печатного издания.

Глава 3 описывает использованные автором методики синтеза поли- и моно-кристаллических образцов, а также методы их изучения (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, мёссбауэровская спектроскопия, измерение термоэлектрических свойств, теплоемкости, теплопроводности и магнитной восприимчивости). С точки зрения рецензента глава страдает излишней лаконичностью – всего девять страниц, из которых половину занимают таблицы 3-9 (которые логичнее смотрелись бы в следующей главе, поскольку они фактически относятся не к методам изучения образцов, а к результатам уточнения кристаллических структур). При этом результаты уточнения автор назвал термином «детали».

Основная **глава 4** посвящена описанию результатов, полученных в диссертационной работе, их анализу, обсуждению и обоснованию защищаемых положений. Подробный анализ результатов, представленных автором в главе 4, позволяет считать все четыре **защищаемых положения доказанными**. Тем не менее, к этой главе у оппонента также имеется несколько незначительных замечаний и вопросов.

1) В рисунках, представленных в главе 4, отсутствует информация о качестве мёссбауэровских спектров, времени набора экспериментальных данных и методике их модельной обработки. Заметим, что и в главе 3 описание методики проведения мёссбауэровских экспериментов уложилось всего в один абзац на странице 47.

2) Никак не расшифровывается термин «релакс» (таблица 14 и рисунок 36).

3) Насколько корректно оценивать «средний заряд» атомов железа (рис. 69б) исходя лишь из принципа электронейтральности в случае весьма сложной формулы соединений на основе минерала оуэнсита?

В приложение автор вынес дополнительные громоздкие таблицы (межатомные расстояния, координаты атомов, заселенности позиций и параметры эллипсоидов тепловых колебаний в кристаллических структурах по данным монокристалльного и порошкового рентгеновского эксперимента) и ряд рисунков. Логика автора вынесения этих рисунков из четвертой главы в приложение для оппонента также осталась неясной. К оформлению рисунков приложения сохраняются уже отмеченные редакционные замечания (низкое качество изображения (рисунок П1), «чехарда» со шрифтами и их размерами (рисунки П3, П4 и П5), английские подписи в легенде (рисунок П3)).

В качестве итога проведенного анализа диссертационной работы Полевика Алексея Олеговича можно сказать следующее. Отмеченные вопросы и замечания не снижают общее положительное впечатление от диссертации и носят, по большей части, рекомендательный характер на будущее. Автор представил **законченное научное исследование**, в которой успешно **решена** весьма **крупная научная задача** – установление корреляции «состав – структура – термоэлектрические свойства» для группы железосодержащих синтетических аналогов переменного состава минералов колюзита и оуэнсита. Диссертация **отвечает требованиям**, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода.

Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и **соответствует специальности** 1.4.1. «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а **также критериям**, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационная работа оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Таким образом, Полевик Алексей Олегович *заслуживает присуждения* ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. «Неорганическая химия».

Официальный оппонент

Еремин Николай Николаевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук (25.00.05 - минералогия, кристаллография), ученое звание – доцент.

«07» сентября 2026 г.

Должность - декан геологического факультета, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Адрес: 119234, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, оф. 523. Телефон: +7(495) 939-2970.

e-mail: neremin@geol.msu.ru; neremin@mail.ru

Я, Еремин Николай Николаевич, даю согласие на использование моих персональных данных в документах, связанных с защитой диссертации Полевика Алексея Олеговича, и их дальнейшей обработкой.