

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФИЦ КНЦ РАН)

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ФИЦ КНЦ РАН
член-корреспондент РАН


С.В. Кривовичев

«31» мая 2022 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук»**

Диссертация «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы» выполнена в Лаборатории природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Кольский научный центр Российской академии наук» (ЛППТиТБА ФИЦ КНЦ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Антонов Андрей Александрович работал в должности младшего научного сотрудника в ЛППТиТБА ФИЦ КНЦ РАН.

В 2017 году окончил кафедру «Химии и строительного материаловедения» Апатитского филиала «Мурманского государственного технического университета» по направлению подготовки 04.04.01 «Химия».

В период с 02.10.2017 г. по 30.09.2021 г. обучался в аспирантуре при ФИЦ КНЦ РАН по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», профиль - 05.17.01 «Технология неорганических веществ».

Диплом об окончании аспирантуры по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», профиль - 05.17.01 «Технология неорганических веществ» № 105124 4715424 (регистрационный номер 05-186/21) выдан 02.07.2021 г.

Справка № 186-05/08 об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана 12.11.2021 г.

Научный руководитель – Николаев Анатолий Иванович, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заместитель директора по научной работе Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

1. Оценка выполнения соискателем работы.

Диссертационное исследование Антонова А. А. «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной проблемы получения синтетических аналогов следующих минеральных видов:

- $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – самплеит;
- $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – лавендулан;
- $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – андиробертсит;
- $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – епифановит.

Все перечисленные минералы относятся к редким: обнаруженные в природе количества недостаточны не только для промышленной добычи, но и для полноценной характеристики некоторых физических свойств вещества (магнитной восприимчивости, теплоёмкости и др.) и, в особенности, их зависимостей от значений параметров состояния.

Получению новых функциональных материалов, как и синтезу аналогов природных материалов, посвящено немалое число работ [1-3,11,12]. Однако большинство из них, к сожалению, носят феноменологический характер, хотя имеется ряд публикаций, в которых результаты получены на основе качественных подходов с привлечением статистических методов планирования эксперимента.

Несомненный интерес представляет разработка подхода, позволяющего быстро находить необходимые условия синтеза перечисленных (и любых других) соединений, а именно, установление взаимосвязи между значениями интенсивных термодинамических переменных и составом продукта, а также его прекурсоров. Применение методов факторного планирования эксперимента становится возможным лишь тогда, когда определена методика, - получена хотя бы смесь, содержащая целевой продукт. Феноменологический же подход к выбору методики зачастую требует существенных

временных (иногда годы) и трудозатрат, и, в конечном итоге, не гарантирует положительных результатов.

В этой связи особо актуальным становится развитие формального подхода, позволяющего прогнозировать условия получения соединения, если известны его структура и состав. Применение термодинамики при прогнозировании условий получения синтетических материалов долгое время было ограничено ввиду значительных трудозатрат, требуемых на выполнение расчётов. Зачастую проведение большого числа химических экспериментов, при этом, было более рациональным выбором.

Галофосфатные производные щелочноземельных и переходных металлов имеют хорошую перспективу применения в качестве функциональных материалов для различных отраслей науки и техники ввиду высокой их изоморфной ёмкости по отношению и к анионам, и к катионам. В настоящее время подобные соединения применяются для создания лазеров, матриц для иммобилизации ЖРО, детекторов ионизирующего излучения и многих других материалов и приборов. Соединения этого класса нашли основное применение в качестве матриц для производства люминофоров, – прежде всего, благодаря их высокой термической и химической устойчивости. Из литературных данных видно, что, несмотря на столь широкие области использования этих соединений, в их исследовании и объяснении свойств существуют значительные пробелы.

Исходные материалы для производства галофосфатов имеют сравнительно низкую стоимость, они доступны и их получение практически не оказывает вредного воздействия на окружающую среду. Однако, производство самих галофосфатных люминофоров сопряжено с определёнными трудностями, такими как значительные затраты энергии для поддержания высокой температуры реакционной смеси, продолжительное время синтеза, необходимость последующего отделения целевого продукта от непрореагировавших исходных веществ и продуктов побочных процессов и др. Эти трудности могут быть устранены путём внедрения более простых и экономически выгодных путей синтеза координационных соединений с полидентатными кислородсодержащими лигандами, к которым относятся гало-фосфаты и гало-арсенаты. Таким образом, поиск новых способов получения этих соединений представляется актуальной задачей.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Структуры основных состояний и термодинамические функции прототипов найдены самостоятельно на базе теории функционала плотности (DFT) в рамках обобщённого градиентного приближения (GGA) с использованием обменно-

корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзенхофа (PBE) и базисных наборов плоских волн. При этом использовался пакет квантовой химии CASTEP. Синтетические аналоги получены также самостоятельно, при этом применялись твёрдофазный, гидротермальный и золь-гель синтез с заменой растворителя. Полученные продукты исследованы в тесном сотрудничестве с ИХТРЭМС КНЦ РАН, ГИ КНЦ РАН и ресурсным центром «Геомодель» при СПбГУ с использованием термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZSCH STA 409 PC/PG, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), рамановской спектроскопии (Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800, ресурсный центр «Геомодель» при СПбГУ), инфракрасной спектрометрии (Nicolet 6700, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), электронной микроскопии (Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax, ГИ ФИЦ КНЦ РАН), рентгенофазового (Schimatzu XRD 6000 и ДРФ-2 – ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, Rigaku R-AXIS RAPID II - Дифрактометрический ресурсный центр СПбГУ), рентгенфлуоресцентного (Спектроскан МАКС-GV, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) и кристаллооптического (LEICA DM 2500 R, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) методов анализа.

Измерения температурной зависимости магнитного момента выполнялись на базе ресурсного центра "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники" СПбГУ на приборе MPMS 3 Quantum Design в магнитном поле 5 КОе в режиме стабилизации по температуре.

3. Степень достоверности и результатов проведенных исследований.

Результаты исследований, приведённые в диссертационной работе, были представлены на научных конференциях различного уровня и направлений:

- Всероссийской конференции с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2018» (Санкт-Петербург, 21-27 мая, 2018);
- XV и XVI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии (Апатиты, 1-3 апреля, 2018 и Апатиты, 7-10 апреля, 2019);
- XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 16-19 октября, 2018); 13-м симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 26-30 октября, 2020);
- XVI Международном семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 7-12 сентября, 2020);

- Международной конференции «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Апатиты, 21-26 сентября, 2020).

Доклад на XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» отмечен дипломом. Проект «Синтез и свойства аналогов редких минеральных видов, как потенциальных полифункциональных синтетических материалов», выполняемый в рамках диссертационной работы, получил поддержку РФФИ в 2019, 2020 гг. (грант РФФИ № 19-33-90028\19 от 30 августа 2019 г.).

4. Новизна и практическая значимость результатов проведенных исследований

Для аналога самплеита $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по известной структуре природного прототипа найдена температурная зависимость термодинамических потенциалов образования и теплоёмкости. По этим данным выполнен расчёт условий образования синтетического аналога.

Впервые получены синтетические аналоги следующих минеральных видов:

- $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – самплеит;
- $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – лавендулан;
- $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – андиробертсит;
- $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – епифановит.

Для указанных соединений рассчитаны зонные структуры; впервые выполнено измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле 5 КОе в интервале температур 2÷300К.

Полученные результаты могут быть полезны при поиске способов получения синтетических аналогов функциональных материалов, имеющих природные прототипы. Синтезированные в ходе выполнения работы соединения могут быть использованы как материалы полупроводниковой электроники, особенно, при конструировании ячеек памяти, работающих при низких температурах.

5. Ценность научных работ соискателя.

Научные работы соискателя, опубликованные в журналах рекомендованных ВАК РФ, и в прочих изданиях, отражают основное содержание и результаты диссертационного исследования.

По известным данным о структуре самплеита выполнен расчёт его фононного спектра и температурной зависимости функций состояния, найдено распределение электронов по энергии из первых принципов. Для этого был собран вычислительный кластер из восьми узлов. Конфигурация кластера следующая: 16 серверных процессоров AMD Opteron 6276 по 12 ядер каждый (всего 192 ядра) с суммарной тактовой частотой 346 ГГц, 688 Гб ОЗУ. Все узлы работают под управлением Scientific Linux 7.9 с системой пакетной обработки заданий Torque 6.1.0.

С использованием найденных значений термодинамических потенциалов самплеита рассчитаны условия его образования, а также, найден общий с аналогами лавендулана, андириобертсита и епифановита способ получения. При этом, реакцию предлагается осуществлять в среде многоатомного спирта, который образует с центральным атомом внутренней сферы целевого продукта хелатное соединение – интермедиат, устойчивый в щелочной среде. Иными словами, предлагается изменение механизма целевого процесса с классического ионного обмена на реакцию образования хелатного интермедиата и последующий его гидролиз. Аналогичные расчёты выполнены для $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$.

При увеличении заряда ядра центрального атома имеет место тенденция к изменению состава основной фазы галофосфата щелочноземельного металла, получаемого твёрдофазным спеканием от $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{Hal}$ ($\text{Me}=\text{Mg}$) до $\text{Me}_5(\text{PO}_4)_3\text{Hal}$ ($\text{Me}=\text{Sr}$). Для Ca обе фазы устойчивы, что подтверждается наличием их минеральных форм. Очевидно, $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ является метастабильным соединением, не устойчивым во влажном воздухе ввиду неизбежного, при этом, понижения pH.

Предлагаемый алгоритм получения перспективного функционального материала, имеющего природный прототип, включает в себя:

- а. расчёт геометрии с наименьшей энергией по данным о дифракции рентгеновских лучей в монокристаллах и нахождение фононного спектра соединения по известной геометрии основного состояния методами квантовой химии;
- б. контроль адекватности полученной модели по колебательным спектрам;
- в. определение точки в пространстве параметров состояния методами химической термодинамики, в окрестности которой следует искать условия получения синтетического аналога соединения, выбранного в качестве самостоятельного материала или элемента композита.

Найдено, что полностью упорядоченные аналоги андириобертсита и епифановита являются типичными полупроводниками ($\Delta E < 2\text{эВ}$), аналог самплеита – широкозонным

полупроводником ($\Delta E=3,3\text{эВ}$), $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ – к диэлектрикам ($\Delta E=5,0\text{ эВ}$). Окончательное значение ширины запрещённой зоны реальной структуры определится условиями получения. Аналоги самплеита, лавендулана, епифановита и андибертсита демонстрируют антиферромагнитное поведение во внешнем магнитном поле с точкой Нееля 7К – для самплеита и андибертсита и 10К – для лавендулана. Эти соединения могут быть использованы как некристаллические полупроводниковые материалы, а также, для конструирования ячеек памяти, работающих при низких температурах.

С учетом перспективности применения аналогов самплеита и лавендулана в качестве функциональных материалов впервые предложена схема их получения с использованием в качестве сырья $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - продукта солянокислотной переработки сфенового или перовскитового концентратов на АО «Апатит» и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - промежуточного продукта при производстве катодной меди на АО «Кольская ГМК».

6. Специальность, которой соответствует диссертация.

Работа соответствует п. 1. формулы специальности 05.17.01 — «Технология неорганических веществ» «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», п. 1 области исследований «Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений», п. 6 области исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами».

7. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основное содержание работы раскрыто

В изданиях в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК:

1. Ivanyuk G.Y., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Ya. A., Panikorovskii T. L., Konoplyva N. G., Bazai A. V., Bocharov V. N., **Antonov A. A.**, Selivanova E. A. Goryainovite, $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, a new mineral from the Stora Sahavaara iron ore deposit (Norrbotten, Sweden). // Gff. Vol. 139, № 1, 2017. P. 75-82;
2. **Антонов А. А.** Получение синтетических аналогов минеральных видов - фосфатов - арсенатов меди: самплеита, лавендулана, епифановита.

Термодинамический подход. // ФПСМ. Т. 16, 2019, № 1. С. 78-83. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2019.01.011

3. Антонов А. А. Магнитные свойства синтетических аналогов фосфатов-арсенатов меди, имеющих природные прототипы: самплеит, лавендулан, епифановит, андириобертсит // ФПСМ. Т. 17. 2020, № 4. С. 473-477. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.04.010
4. Антонов А. А., Николаев А. И. Получение аналогов редких минералов самплеита и лавендулана как потенциальных функциональных материалов // Химическая технология. Т. 22. 2021, № 6. С. 242-246.

В других рецензируемых изданиях:

1. Антонов А. А. 2018 Расчёт условий получения минералоподобных функциональных материалов. // Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием 21-27 мая 2018 года / под ред. В. В. Гусарова. СПб., 2018. С. 35-36.
2. Антонов А. А. Получение синтетического аналога самплеита $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 16-19 октября 2018 г. / Сборник трудов. М: ИМЕТ РАН, 2018. С. 339-340.
3. Антонов А. А. Получение синтетического аналога епифановита $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // Труды ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН Т. 15, 2018. С. 48-50;
4. Антонов А. А. Гармонический анализ колебательных спектров твёрдых тел и его применение при расчёте функций состояния минералов. // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. № 16. 2019. С. 643-647. doi: 10.31241/FNS.2019.16.132 16, 643-647;
5. Антонов А. А. Применение термодинамического подхода к нахождению условий формирования синтетических аналогов редких минеральных видов – фосфатов – арсенатов меди // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2020) г. Апатиты, 21-26 сентября 2020 г. Апатиты: КНЦ РАН, 2020. С. 88-91.

б. Антонов А. А. Оценка условий формирования химических соединений, имеющих природный прототип // XVI Международная школа-семинар "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах" (ЭДС – 2020) 7 – 12 сентября 2020 года, г. Барнаул. С. 146-147.

Антонов А. А. Оценка функций состояния редких минеральных видов по колебательным спектрам // 13-й симпозиум с международным участием ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, РОССИЙСКО-КИТАЙСКИЙ СЕМИНАР «Advance Materials and Structures» 26-30 октября 2020 Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020. С. 14.

Рецензенты по диссертационной работе – члены Ученого совета ИХТРЭМС КНЦ РАН: Сидоров Николай Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН; Долматов Владимир Сергеевич, кандидат химических наук, научный сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН, представили положительные отзывы.

Диссертация «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы» Антонова Андрея Александровича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – «Технология неорганических веществ».

Заключение принято на заседании Учёного совета Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (протокол № 8 от 17 мая 2022 года).



Кузнецов Сергей Александрович, доктор химических наук, директор Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

184209, Россия, Мурманская область,
г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26А.
Тел. (815-55)7-52-95, (815-55)79-5-49.
Факс (815-55)6-16-58.
E-mail: chemi-office@ksc.ru

Подпись Кузнецова Сергея Александровича, доктора химических наук, директора Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», заверяю

Учёный секретарь Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук».



/Васильева Татьяна Николаевна/