

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.226.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 25.10.2022 г. № 16

О присуждении Антонову Андрею Александровичу, гражданину
Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы» по специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ» принята к защите 24 июня 2022 г. (протокол заседания № 14) диссертационным советом 24.1.226.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН), Минобрнауки России, 184209, г. Апатиты, ул. Академгородок, 26а, приказ № 548 от 1 июля 2019 г.

Соискатель Антонов Андрей Александрович, 5 июля 1986 года рождения.

В 2017 году Антонов А. А. 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. Антонов А. А. обучался в аспирантуре ФИЦ КНЦ РАН по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», профиль подготовки – 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.

Работает младшим научным сотрудником в Лаборатории природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в Лаборатории природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Минобрнауки России.

Научный руководитель – Николаев Анатолий Иванович, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, член-корреспондент РАН, 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).

Официальные оппоненты:

Курзина Ирина Александровна, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры «Природных соединений, фармацевтической и медицинской химии» Химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск,

Петрова Ольга Борисовна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН» (ИОНХ РАН), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Фомичевым Сергеем Викторовичем, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, утверждённом Ивановым

Владимиром Константиновичем, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, директором ИОНХ РАН, указала, что по актуальности, новизне диссертационная работа Антонова Андрея Александровича «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г, № 842 (в ред. от 20.03.2021 г. № 426), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Антонов А. А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации выполнен в соответствии с п. 22 и 24 «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013, № 842 в ред. от 20.03.2021 г. № 426) и обоснован их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 11 работ, из них в изданиях в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК 4 статьи общим объёмом 2,66 условного печатного листа. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации: **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, Ca₂PO₄Cl, a new mineral from the Stora Sahavaara iron ore deposit (Norrbotten, Sweden). // Gff. Vol. 139, № 1, 2017. P. 75-82. DOI:

10.1080/11035897.2016.1227363: **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, андиробертсит // 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. DOI: 10.1134/S0040579522040054.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов. Все отзывы имеют положительную оценку, некоторые содержат замечания и вопросы:

1. Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор РАН, заведующий кафедрой «Материаловедения и технологии материалов» ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород: *без замечаний.*
2. Колмаков Алексей Георгиевич, доктор технических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва: *Не очень подробное описание практической значимости работы;*
3. Киселева Надежда Николаевна, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых материалов ИМЕТ РАН, г. Москва: *1. Из автореферата не совсем ясно, как результаты расчётов и ДТА обусловили выбор способов получения изучаемых веществ;*
2. Учитывая невысокую точность квантово-механических методов,

хотелось бы также указать возможные погрешности проведённых расчётов термодинамических свойств; 3. Вполне уместно было бы использовать при поиске оптимальных условий получения изучаемых материалов и статистические методы планирования экспериментов, упомянутые в автореферате.

4. Устинов Иван Давыдович, доктор химических наук, профессор, руководитель НОЦ Научно-производственной корпорации «Механобр-техника» (АО), г. Санкт-Петербург: *1. В разделе «Методы исследования» не указано, в каких именно аппаратах осуществляется синтез целевых продуктов; 2. В положении 1б, выносимом на защиту, указан контроль адекватности полученной модели по колебательным спектрам. Термин колебательные спектры, в данном случае, слишком общий, поскольку речь идёт только о ИК-спектрах поглощения.*
5. Макиенко Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор кафедры «Транспортно-технологические комплексы» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», г. Хабаровск: *1. Температуры перехода полученных функциональных материалов в парамагнитное состояние ниже соответствующих температур оксидных керамик, что должно затруднять практическое использование. 2. В автореферате не указаны предполагаемые способы компактирования изделий или напыления полученных порошков на подложки для конкретных деталей электронных устройств. 3. В автореферате не указаны меры обеспечения экологической безопасности при работе с арсенидами.*
6. Голубева Ольга Юрьевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, и. о. заведующего лабораторией химии силикатных сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург: *1. На*

рентгеновских дифрактограммах не приведены штрих-диаграммы стандартов. В результате оценить фазовый состав полученных образцов, а также подтвердить, что получены «чистые продукты», как это утверждает автор, невозможно; 2. Из текста автореферата не понятно, на основании каких именно данных автор пришёл к схемам, демонстрирующим уравнения реакций образования исследуемых соединений, представленным на рис. 3, стр. 11 автореферата, и на основании чего были выбраны данные исходные реагенты, в частности глицерин; 3. Не совсем понятно упоминание метода гидротермального синтеза Sr_2PO_4F на с. 11 автореферата. Все ли исследуемые соединения были синтезированы в условиях гидротермальной кристаллизации и каковы были условия синтеза?

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Предложен алгоритм получения перспективных функциональных материалов, имеющих природный прототип, включающий в себя: 1) 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; 2) контроль адекватности полученной модели по колебательным спектрам; 3) 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.

Установлено, что полностью упорядоченные аналоги андибертсита и епифановита являются типичными полупроводниками ($\Delta E < 2 \text{ эВ}$), аналог самплеита – широкозонным полупроводником ($\Delta E = 3,3 \text{ эВ}$), Sr_2PO_4F – диэлектриком ($\Delta E = 5,0 \text{ эВ}$). Окончательное значение ширины запрещённой зоны реальной структуры определяется условиями получения. **Установлено**, что аналоги самплеита, лавендулана, епифановита и андибертсита

демонстрируют антиферромагнитное поведение во внешнем магнитном поле с точкой Нееля 7К – для самплеита и андиробертсита и 10К – для лавендулана. Эти соединения могут быть использованы как некристаллические полупроводниковые материалы, а также для конструирования ячеек памяти, работающих при низких температурах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: по известным данным о структуре самплеита **выполнен расчёт** его фононного спектра и температурной зависимости функций состояния, **найден** 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 полученных значений термодинамических потенциалов самплеита **рассчитаны** условия его образования, а также **определён** общий с аналогами лавендулана, андиробертсита и епифановита способ получения. При этом, **предложено** реакцию осуществлять в среде многоатомного спирта, который образует с центральным атомом внутренней сферы целевого продукта хелатное соединение – интермедиат, устойчивый в щелочной среде. Иными словами, **предложено** изменение механизма целевого процесса с классического ионного обмена на реакцию образования хелатного интермедиата и последующий его гидролиз. Аналогичные расчёты выполнены для $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$. **Показано**, что при увеличении заряда ядра центрального атома имеет место тенденция к изменению состава основной фазы галофосфата щелочноземельного металла, получаемого твёрдофазным спеканием от $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{Hal}$ (Me=Mg) до $\text{Me}_5(\text{PO}_4)_3\text{Hal}$ (Me=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 на воздухе ввиду неизбежного понижения pH. Для аналога самплеита $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по

известной структуре природного прототипа **определена** температурная зависимость термодинамических потенциалов образования и теплоёмкости. По этим данным выполнен расчёт условий образования синтетического аналога.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что, с учетом перспективности применения аналогов самплеита и лавендулана в качестве функциональных материалов, **впервые предложена** принципиальная технологическая схема их синтеза с использованием в качестве сырья $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – продукта солянокислотной переработки сфенового концентрата (техногенного отхода АО «Апатит») и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (промежуточного продукта при производстве катодной меди на АО «Кольская ГМК») на пилотной установке ФИЦ КНЦ РАН. **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; $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – андибертсит; $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – епифановит; для указанных соединений **рассчитаны** зонные структуры; **впервые выполнены** измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле 5 КОе в интервале температур $2 \div 300\text{K}$. Полученные результаты могут быть полезны также при поиске способов получения синтетических аналогов функциональных материалов других типов и составов, имеющих природные прототипы. Синтезированные в ходе выполнения работы соединения могут быть рекомендованы как материалы полупроводниковой электроники, в частности, при конструировании ячеек памяти, работающих при низких температурах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для экспериментальных работ использовано сертифицированное оборудование, при проведении лабораторных экспериментов использованы современные контрольно-измерительные приборы и физико-химические методы анализов: термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

(NETZSCH STA 409 PC/PG, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), рамановская спектроскопия (Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800, ресурсный центр «Геомодель» при СПбГУ), инфракрасная спектрометрия (Nicolet 6700, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), электронная микроскопия (Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax, ГИ ФИЦ КНЦ РАН), рентгенофазовый (Schimatzu XRD 6000 и ДРФ-2 – ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, Rigaku R-AXIS RAPID II - Дифрактометрический ресурсный центр СПбГУ), рентгенфлуоресцентный (Спектроскан МАКС-GV, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) и кристаллооптический (LEICA DM 2500 R, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) анализы; **теоретические исследования** опираются на достоверные и проверяемые данные и, в целом, соответствуют современным представлениям, имеющимся в научной литературе по теме диссертации; **идея базируется** на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования; **использованы** современные методики расчётов и обработки экспериментальной информации (ПК, специализированное программное обеспечение Scientific Linux 7.9 с системой пакетной обработки заданий Torque 6.1.0).

Личный вклад соискателя состоит в: нахождении структур основных состояний и термодинамических функций прототипов 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. 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. 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 KOe в режиме стабилизации по температуре.

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

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Диссертационная работа носит междисциплинарный характер и помимо специальности «технология неорганических веществ» затрагивает области знаний по химической термодинамике, физике полупроводников, колебательной спектроскопии, математике, минералогии. В докладе следовало больше уделить внимания теме по защищаемой специальности.

2. Соглашаясь с диссертантом о длительности завершающих стадий технологических операций и необходимости создания более крупной масштабной установки по наработке опытных партий для их модельных испытаний, было высказано мнение, что выводы о перспективности новых материалов требуют дополнительных подтверждений, в том числе и по использованию технических продуктов переработки доступного сырья региона для получения функциональных материалов.

Соискатель Антонов Андрей Александрович согласился с частью замечаний, ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привёл собственную аргументацию.

Диссертационный совет пришёл к выводу, что диссертация Антонова Андрея Александровича представляет собой законченную научно-

квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения № 842 «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (редакция от 20.03.2021 г., 26.09.2022 г.).

На заседании 25 октября 2022 г., проходившем в удалённом интерактивном режиме, диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития теоретических методов прогнозирования свойств и технологий функциональных полупроводниковых материалов на основе гало-фосфатов и гало-арсенатов щелочноземельных металлов и меди, имеющих природный прототип, присудить Антонову А.А. ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного электронного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 6 докторов наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 13, против 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета

24.1.226.01, д.ф.-м.н.



Сидоров Николай Васильевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

24.1.226.01, к.т.н.



Прохорова Татьяна Юрьевна

