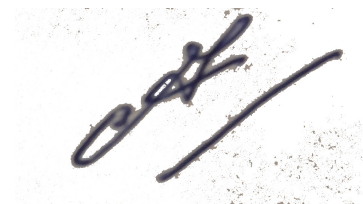


На правах рукописи



Антонов Андрей Александрович

**КЛАСТЕРНЫЕ ГАЛО-ФОСФАТЫ И ГАЛО-АРСЕНАТЫ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕДИ КАК
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Специальность 2.6.7 — Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Апатиты - 2022

Работа выполнена в Лаборатории природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики – обособленном подразделении федерального государственного бюджетного учреждения науки федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук».

Научный руководитель: Николаев Анатолий Иванович
доктор технических наук, профессор, член-корр. РАН, главный научный сотрудник Отдела исследований природных и синтетических нано- и микропористых веществ ФИЦ КНЦ РАН

Официальные оппоненты: Курзина Ирина Александровна
доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ФГБОУ ВО НИ ТГУ)

Петрова Ольга Борисовна
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева)

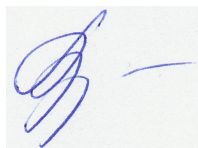
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук» (ФГБУН ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН)

Защита состоится «__» _____ 2022 г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета 24.1.226.01 при федеральном государственном бюджетном учреждении науки федеральном исследовательском центре «Кольский научный центр Российской академии наук» по адресу: 184209, г.Апатиты, ул.Академгородок, 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТРЭМС КНЦ РАН и на сайте <http://chemi-ksc.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Прохорова Татьяна Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полиядерные кислородсодержащие координационные соединения меди (II) представляют интерес как функциональные материалы, благодаря наличию у них выраженных магнитных свойств. Тетраэдрическое окружение кислородсодержащих анионов P и As обуславливает ферромагнитное взаимодействие между центральными атомами меди. Взаимодействие кислородсодержащих анионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} с ионами переходных металлов имеет высокое химическое сродство. Наличие четырёх электронодонорных атомов кислорода обуславливает возможность координации XO_4^{3-} ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) с 12 ионами металла, при этом возможен целый ряд промежуточных координаций. Несмотря на высокое сродство реакций образования, фосфатные и арсенатные комплексы d-металлов в природе представлены редкими минералами, они имеют тенденцию к образованию плохо раскристаллизованных слоистых агрегатов. Таким образом, ряд неорганических фосфатных и арсенатных молекулярных кластеров с подходящей топологией весьма ограничен.

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 жидких радиоактивных отходов (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 галофосфаты и гало-арсенаты. Таким образом, поиск новых способов получения этих соединений представляется актуальной задачей.

В 1953 г. при попытке получения монокристаллов β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ впервые было синтезировано соединение состава $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, получившее название «хлорсподиозит» (авторы этой работы добавили CaCl_2 в качестве флюса, в результате чего образовался хлорсподиозит – Cl-аналог ошибочно дискредитированного в 2004 г. минерала сподиозита, $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{F}$). В 2010 г. в нефелиновых сиенитах Хибинского массива В. Н. Яковенчуком с соавторами был обнаружен Sr-аналог сподиозита, $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$, а в 2016 г. на месторождении Сахаваара в Сев. Швеции нами был открыт природный аналог «хлорсподиозита» горяиновит, $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$. Все эти соединения можно рассматривать как координационные, во внутреннюю сферу которых входят щелочноземельный металл - комплексообразователь и фосфатная группа.

В последние годы в рудных комплексах Мурманской области, Верхоянья и Северной Швеции открыт ряд фосфатов Na, Mg, Ca, Ba, Zn, Cu и Sc с интересными функциональными свойствами (кампелит, $\text{Ba}_3\text{Mg}_{1.5}\text{Sc}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; епифановит, $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; батагаит, $\text{CaZn}_2(\text{Zn,Cu})_6(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_3(\text{OH}))_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). По причине высокой термодинамической стабильности соединения, имеющие минеральную форму, следует рассматривать как наиболее перспективные прототипы функциональных материалов.

Кроме того, в природе были обнаружены гало-фосфаты и гало-арсенаты натрия, кальция и меди:

$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – самплеит;

$\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – лавендулан;

$\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – андиروбертсит.

Степень разработанности темы. 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. 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 трудовых затрат, 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 трудовых затрат, требуемых на выполнение расчётов. Зачастую проведение большого числа химических экспериментов, при этом, было более рациональным выбором.

К настоящему моменту, в связи с бурным ростом вычислительных мощностей, использование термодинамического формализма для выбора методики и прогнозирования условий получения требуемого соединения находит все более широкое применение. Термодинамические потенциалы и энтропию можно найти теоретически из фононного спектра, который может быть рассчитан на базе теории функционала плотности (DFT). При этом, имеют место трудности, связанные с выбором величины отсечки кинетической энергии и размерности сетки Монхорста-Пака. Эти параметры следует выбирать таким образом, чтобы колебательные спектры, найденные на базе DFT, сходились с экспериментальными данными с необходимой точностью, по крайней мере, в области низких значений волнового числа.

Как будет показано далее, протекание процессов, термодинамически невозможных в обычных условиях, становится возможным при наличии сопряжённого процесса (имеющего с целевым один или более общих реагентов) при достаточно высоком значении химического сродства последнего – движущей силы химической реакции.

Цель работы. Разработка научных основ технологий получения синтетических аналогов епифановита, андигобертсита, самплеита, лавендулана и ещё не утверждённого минерала $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ была целью данной работы.

Задачи. Для достижения поставленной цели на различных этапах её реализации были поставлены следующие задачи:

1. Оптимизация геометрии, расчёт фононного спектра и термодинамических потенциалов рассматриваемых соединений на базе теории функционала плотности (DFT) по имеющимся в литературе сведениям о структуре минеральных форм;
2. Расчёт условий и получение синтетических аналогов рассматриваемых соединений;
3. Исследование их свойств и определение перспектив практического применения в чистом виде или как компонентов композитных функциональных материалов;
4. Разработка принципиальных технологических схем процессов получения соединений с выраженными функциональными свойствами.

Методы исследования. Структуры основных состояний и термодинамические функции прототипов найдены 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 получении синтетических аналогов применялись твёрдофазный, гидротермальный и золь-гель синтез с заменой растворителя. Полученные продукты исследованы 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 спектроскопии (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.

Научная новизна.

1. 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.
2. 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;
 - $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – андирибертсит;
 - $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – епифановит.
3. Для указанных соединений рассчитаны зонные структуры; впервые выполнено измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле 5 КОе в интервале температур 2÷300К.

Научная и практическая значимость работы. 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.

Положения, выносимые на защиту.

1. Для нахождения условий получения материала, имеющего природный прототип, эффективен следующий алгоритм:
 - 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.
2. С целью получения ряда аналогов природных фосфатов и арсенатов меди: самплеита, лавендулана, епифановита и андиروбертсита, необходимо изменение механизма целевого процесса с классического ионного обмена на реакцию образования хелатного интермедиата с последующим его гидролизом.
3. Полностью упорядоченные аналоги андиروбертсита и епифановита являются типичными полупроводниками ($\Delta E < 2 \text{ эВ}$), а аналог самплеита – широкозонным полупроводником ($\Delta E = 3,3 \text{ эВ}$). Аналоги самплеита, лавендулана, епифановита и андиروбертсита демонстрируют антиферромагнитное поведение во внешнем магнитном поле с точкой Нееля 7К – для самплеита и андиروбертсита и 10К – для лавендулана. Эти соединения могут быть использованы как некристаллические полупроводниковые материалы, а также, для конструирования ячеек памяти, работающих при низких температурах.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Работа соответствует п. 1. направлений исследований научной специальности 2.6.7 — «Технология неорганических веществ» «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», п. 2 направлений исследований «Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений», п. 6 направлений исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», п 13 направлений исследований «Разработка цифровых методов оценки функциональных свойств неорганических материалов и изделий для их промышленного производства».

Апробация и применение полученных результатов. Доклады о результатах работы были сделаны на следующих конференциях:

- 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.)

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

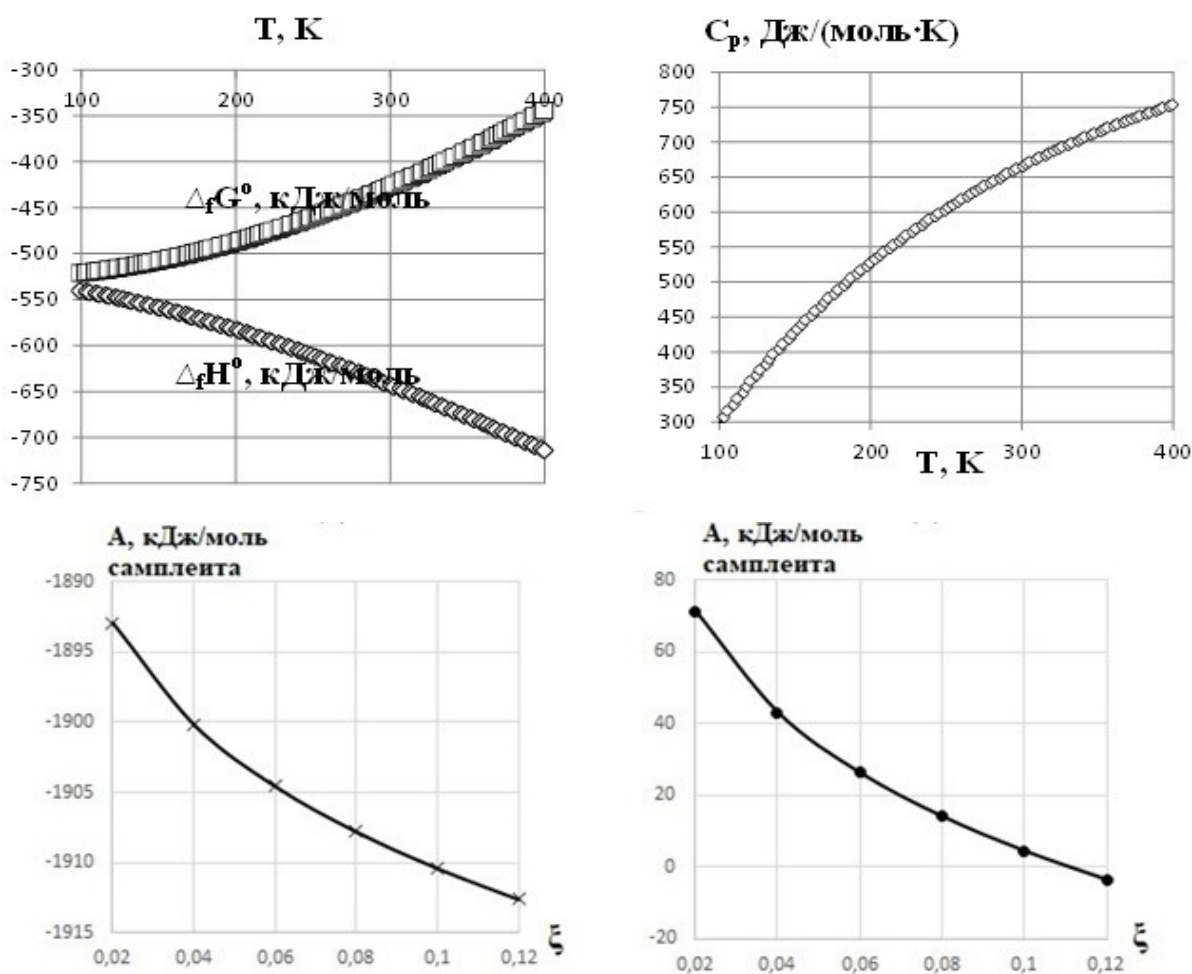
Первая глава – обзорная. Охарактеризованы физические свойства, структурные особенности и условия залегания природных прототипов исследуемых фаз (Разд. 1.1); обобщены литературные данные о способах получения соединений, сходных с ними по структуре и составу (Разд. 1.2, 1.3) и справочные значения термодинамических функций (Разд. 1.4). Особое внимание уделено способам, которыми эти значения получены и особенностям объектов, ими характеризующихся. Разд. 1.5 содержит сведения о материалах на основе рассматриваемых соединений или сходных с ними по структуре или составу.

Вторая глава посвящена теоретическим предпосылкам процессов получения синтетических аналогов «стронциоспидиозита», самплеита, лавендулана, эпифановита и андигобертсита. Термодинамические потенциалы, энтропия и теплоёмкость найдены для самплеита (Рис. 1) и «стронциоспидиозита» (Рис. 2) с привлечением теории функционала плотности в рамках обобщённого градиентного приближения (GGA) с использованием обменно-корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзернхофа (PBE) и базисных наборов плоских волн, реализованных в пакете квантовой химии CASTEP (Разд. 2.1-2.4).

Для выполнения вычислений 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 на основе Open PBS. Узлы коммутируют между собой посредством tcpip over infiniband с удалённым прямым доступом к памяти (RDMA) - скорость соединения 56 Гб/с.

Адекватность полученной модели контролировалась путём сравнения найденных теоретически ИК-спектров с экспериментальными (Разд. 2.5).

Далее путём минимизации химического сродства реакции образования определены условия получения (Разд. 2.6)



$$A = - \sum_i \left\{ v_i \left(\frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T_0}^0 - \int_{T_0}^T \tilde{H}(T) \frac{dT}{T^2} + RT \ln \frac{n_{0i} + v_i d\xi}{\sum_i (n_{0i} + v_i d\xi)} \right) \right\}$$

Рисунок 1. Термодинамические потенциалы образования и теплоёмкость самплеита, найденные теоретически, и значения химического сродства образования самплеита по реакции обмена в воде (слева) и через хелатные интермедиаты с участием многоатомного спирта (справа) как функции степени протекания.

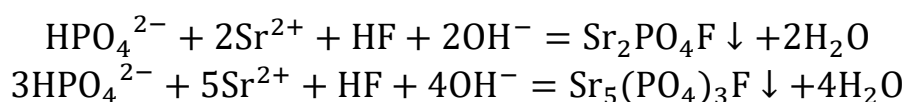
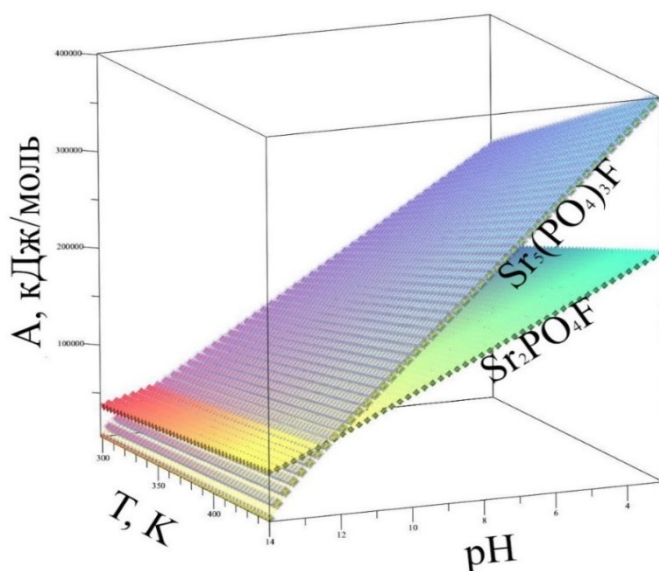
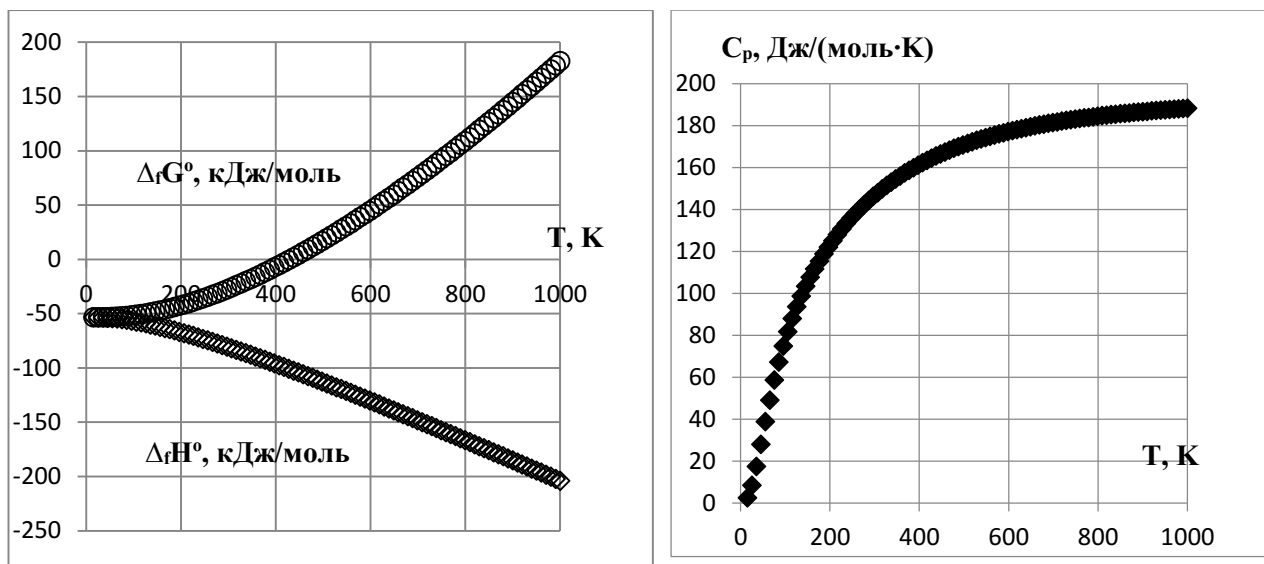


Рисунок 2. Термодинамические потенциалы образования и теплоёмкость Sr_2PO_4F , найденные теоретически, и значения химического сродства реакций образования Sr_2PO_4F и побочного процесса – образования $Sr_5(PO_4)_3F$ как функции температуры и pH.

Третья глава содержит результаты экспериментов по получению аналогов вагнерита (Разд. 3.1), горяиновита (Разд. 3.2), Sr_2PO_4F (Разд. 3.3) самплеита, лавендулана, епифановита и андигобертсита (Разд. 3.4). Условия экспериментов выбраны на основе данных второй главы – для аналогов группы лавендулана и Sr_2PO_4F , результатов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии – для аналогов вагнерита, горяиновита и Sr_2PO_4F . Результаты дифференциального термического анализа исходной шихты для

получения вагнерита и горяиновита сопоставлены с условиями получения, описанными в литературе.

Найден общий способ получения аналогов минералов группы лавендулана по уравнениям, представленным на Рис. 3.

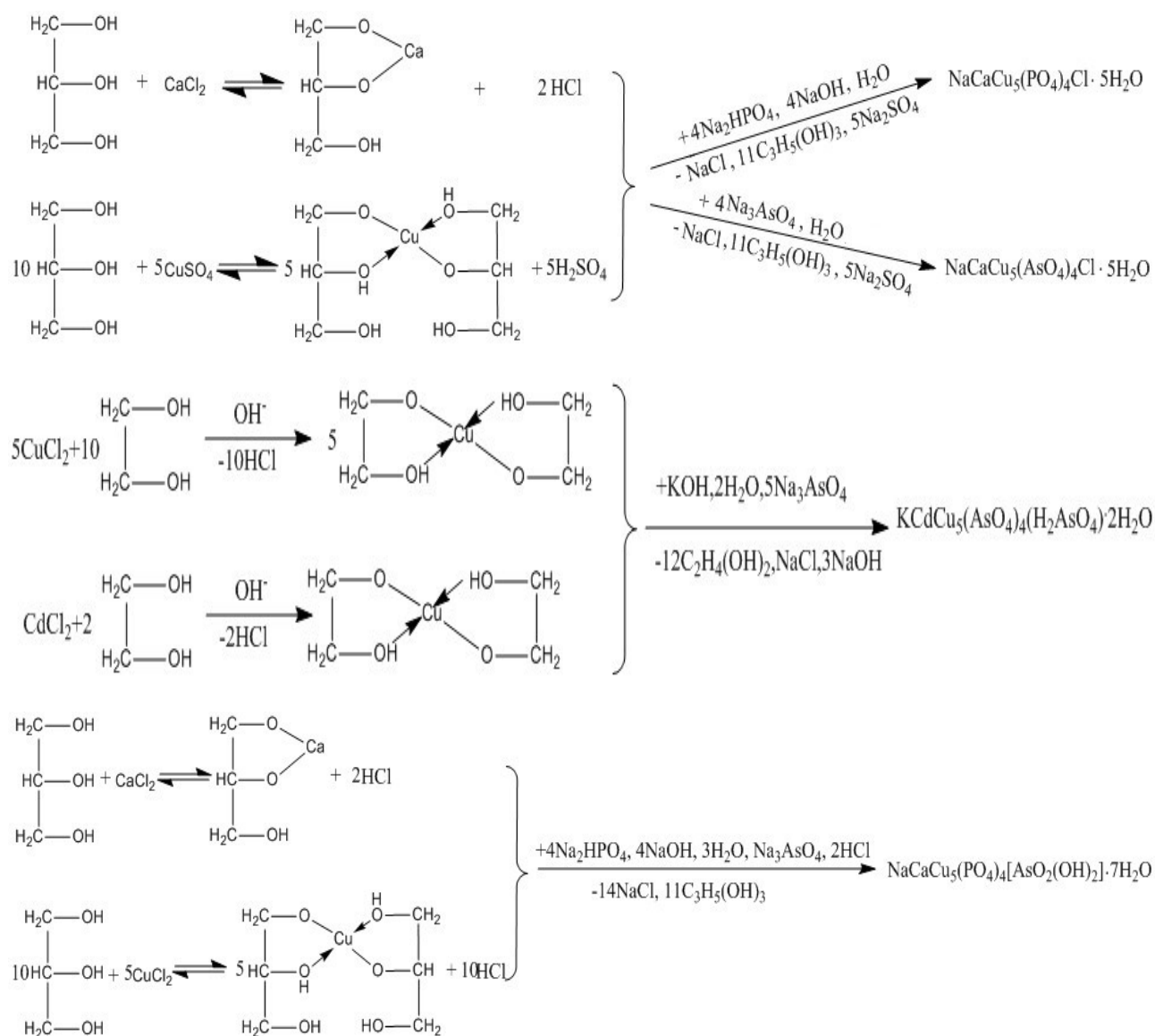


Рисунок 3. Уравнения реакций образования синтетических аналогов самплеита, лавендулана, андигобертсита и епифановита.

Подтверждён вывод об ограниченной устойчивости $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ во влажном воздухе, сделанный в Гл. 2. По данным кристаллооптического исследования образца, полученного в ходе эксперимента по гидротермальному синтезу, последний состоит из SrF_2 , SrHPO_4 и изотропных зёрен (А) размером от 24 до 40 мкм, покрытых оболочкой из SrF_2 (Рис. 4). Именно в таком виде обнаружена минеральная форма $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$.

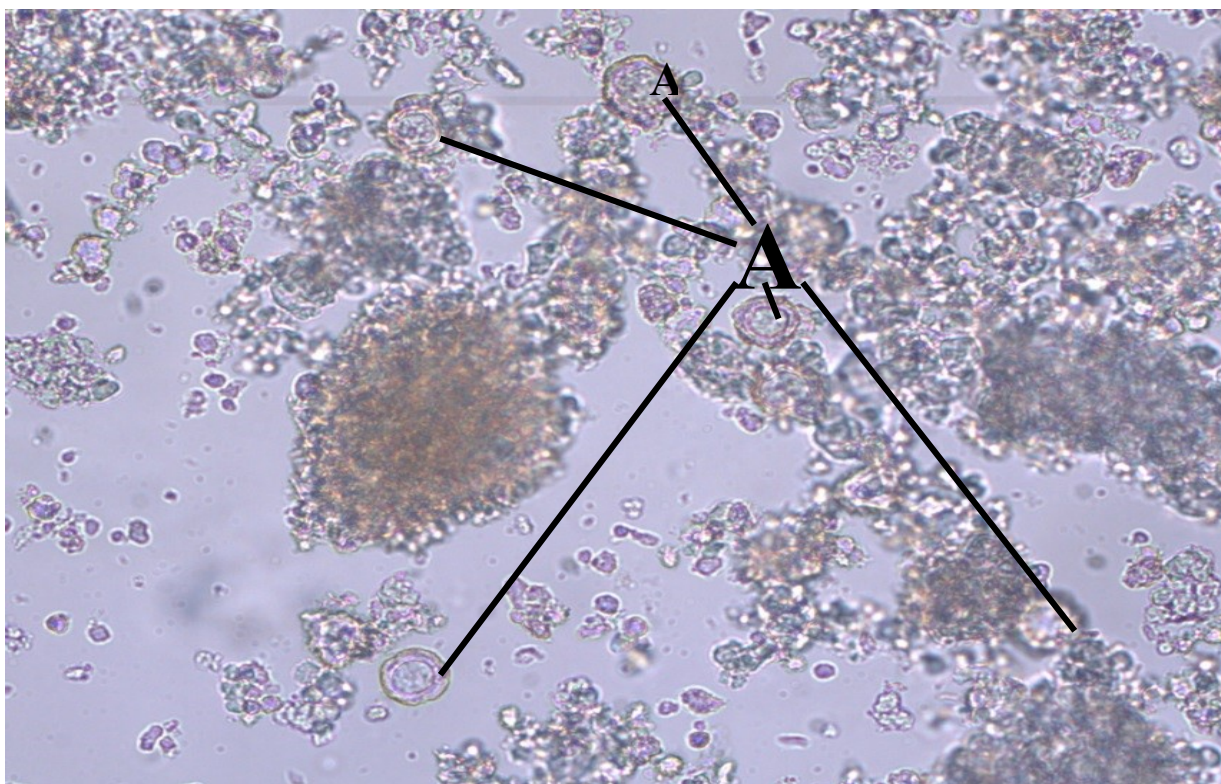
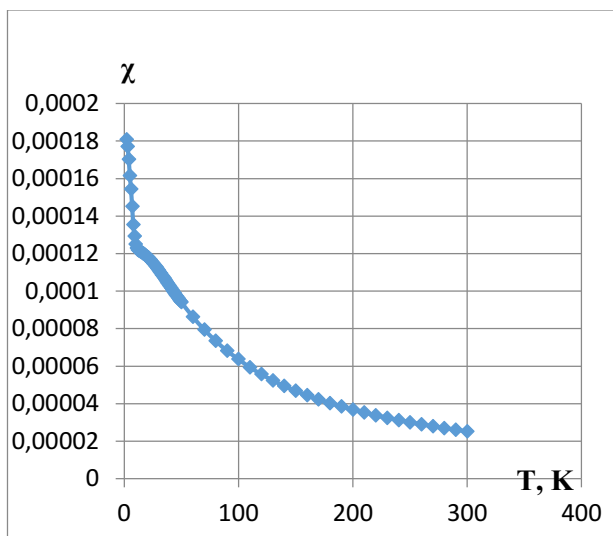


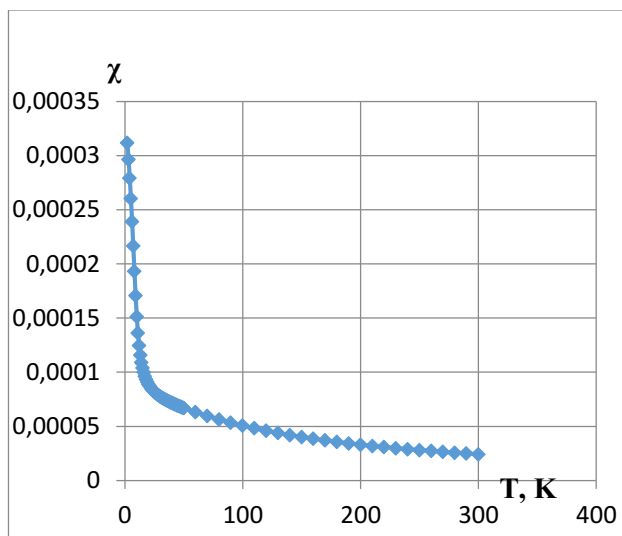
Рисунок 4. Вид образца (2) в проходящем свете в среде с $n=1,548$

В четвёртой главе, в Разд. 4.1, приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости синтетических аналогов самплеита, лавендулана, епифановита и андигобертсита (Рис. 5). Определены точки Нееля (Рис. 6). Установлено, что для всех четырёх соединений характерно антиферромагнитное поведение и магнитном поле.

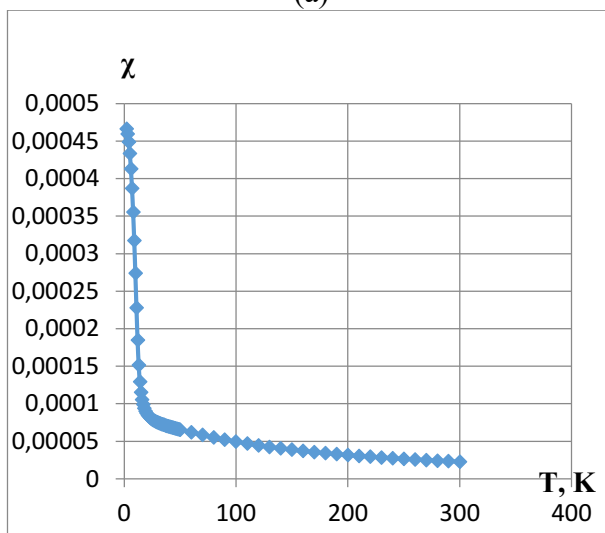
В Разд. 4.2 выполнена оценка ширины запрещённой зоны полностью упорядоченных структур (Рис. 7) по результатам расчётов, описанных во второй главе. Установлено, что все четыре соединения могут быть отнесены к полупроводникам, а аналог самплеита – к широкозонным полупроводникам. Для этих соединений уровень Ферми близок к потолку валентной зоны, что соответствует акцепторному характеру проводимости.



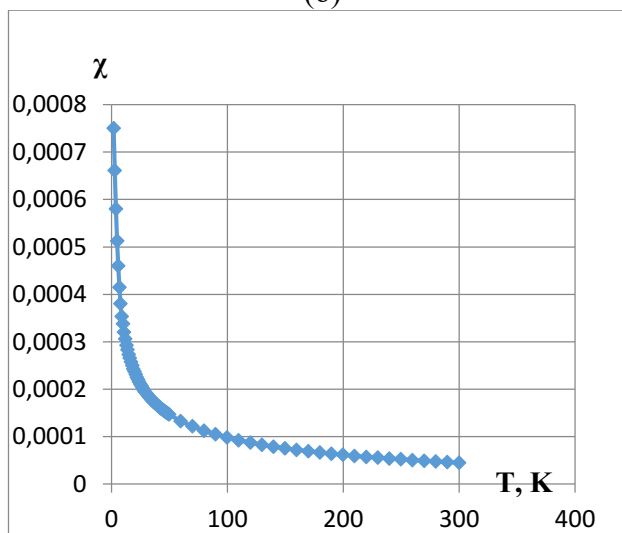
(a)



(б)

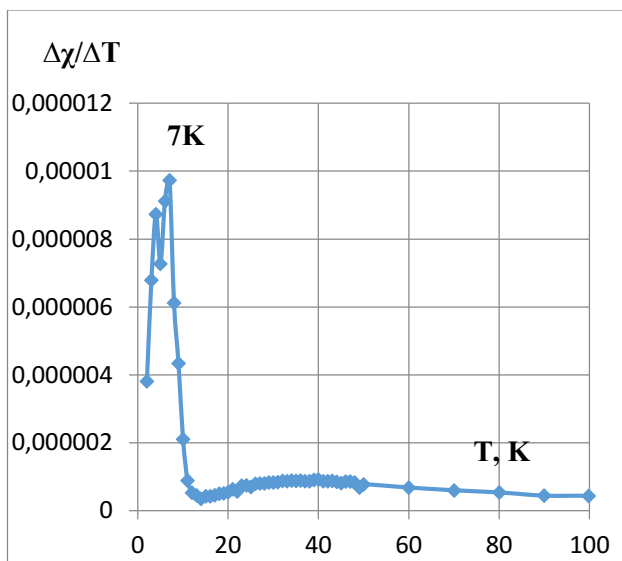


(в)

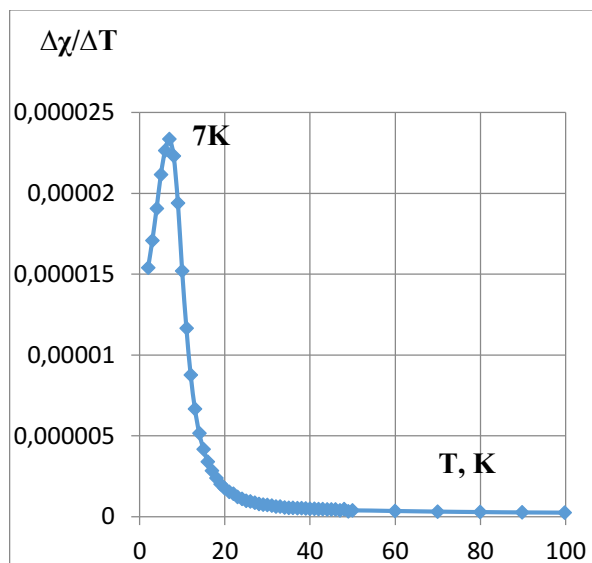


(г)

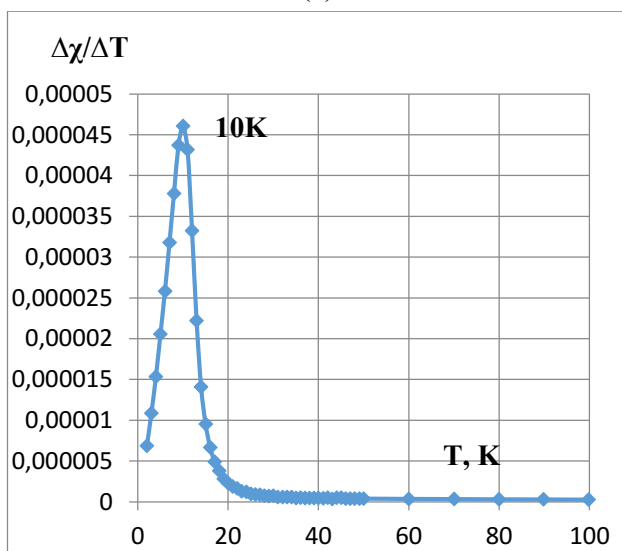
Рисунок 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости полученных нами синтетических аналогов минералов группы лавендулана: самплеита – $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a); андиробертсита – $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б); лавендулана - $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в); епифановита - $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г).



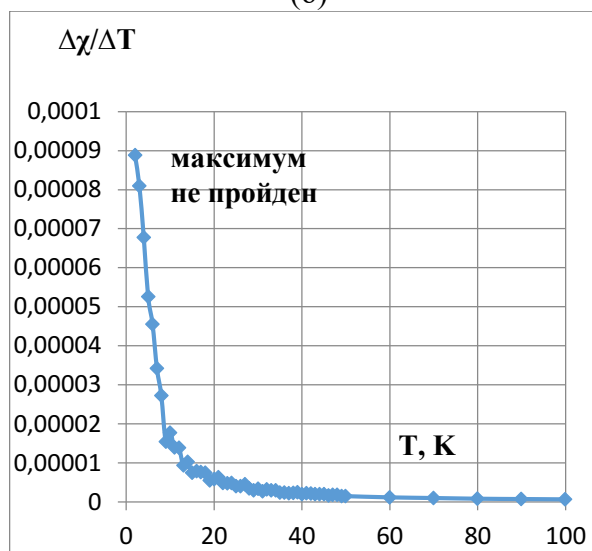
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 6. Температурная зависимость первой производной магнитной восприимчивости аналогов самплеита – $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (а); андиروбертсита – $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б); лавендулана - $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в); епифановита - $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г) по температуре.

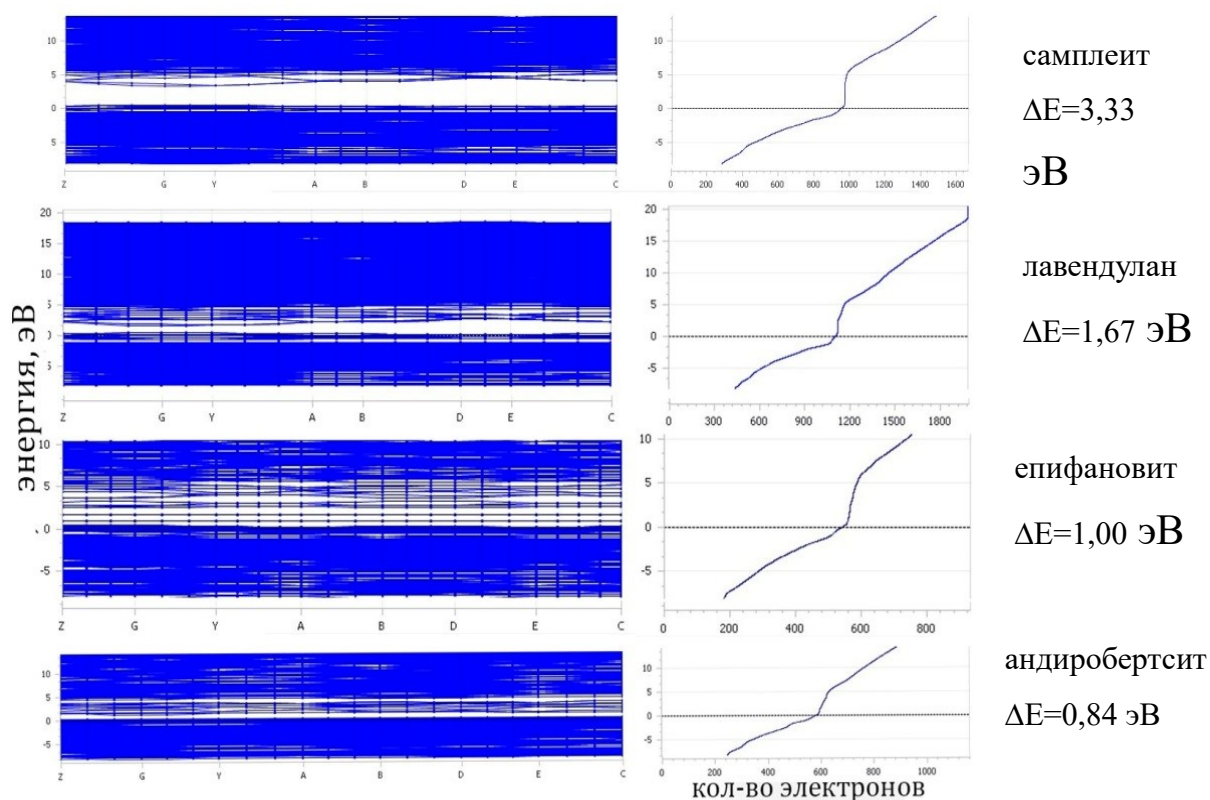


Рисунок 7. Фрагменты зонных структур рассматриваемых соединений.

Пятая глава основана на результатах, полученных в Гл. 2 и 3, в ней предложены принципиальные схемы получения синтетических аналогов самплеита и лавендулана (Табл., Рис. 8, 9) с использованием в качестве сырья $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - продукта солянокислотной переработки сфенового концентрата на пилотной установке ФИЦ КНЦ РАН и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - промежуточного продукта при производстве катодной меди на АО «Кольская ГМК» (Разд. 5.1).

В Разд. 5.2 показано, что реализация процессов, описываемых схемами, ведёт к получению чистых продуктов, образованными наноразмерными кристаллитами (Рис. 10).

Таблица. Расходные коэффициенты для реагентов при производстве синтетических аналогов самплеита и лавендулана, выражены в кг/кг продукта для сухих реагентов и в л/кг продукта – для растворов.

Компонент	G		ед. изм.
	$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,443	1,959	кг/кг
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,170	0,230	кг/кг
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,822	-	кг/кг
$\text{Na}_3\text{AsO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	2,662	кг/кг
NaOH	0,208	0,282	кг/кг
80% р-р глицерина	10*	16,67*	л/кг
1М HCl	4,62	-	л/кг
0,3М HCl	-	20,22	л/кг

* Поскольку глицерин используется в обороте реальный его расход меньше

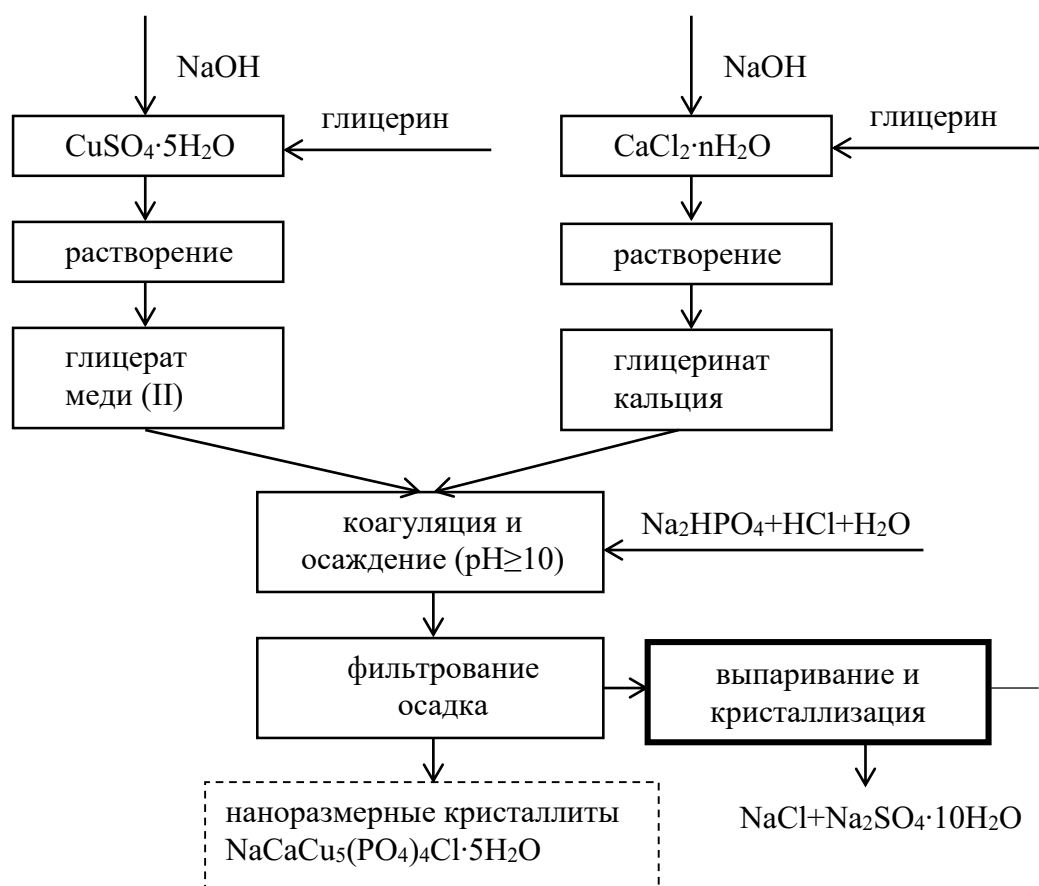


Рисунок 8. Принципиальная схема получения синтетического аналога самплеита из медного купороса и хлорида кальция.

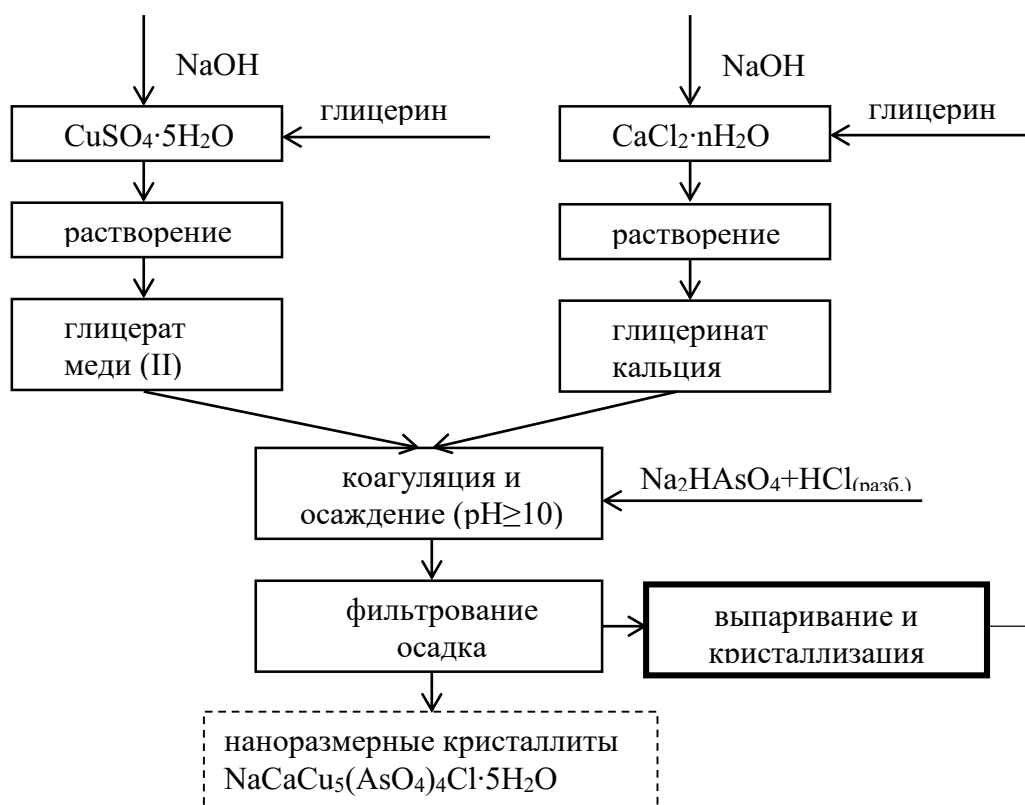


Рисунок 9. Принципиальная схема получения синтетического аналога лавендулана из медного купороса и хлорида кальция.

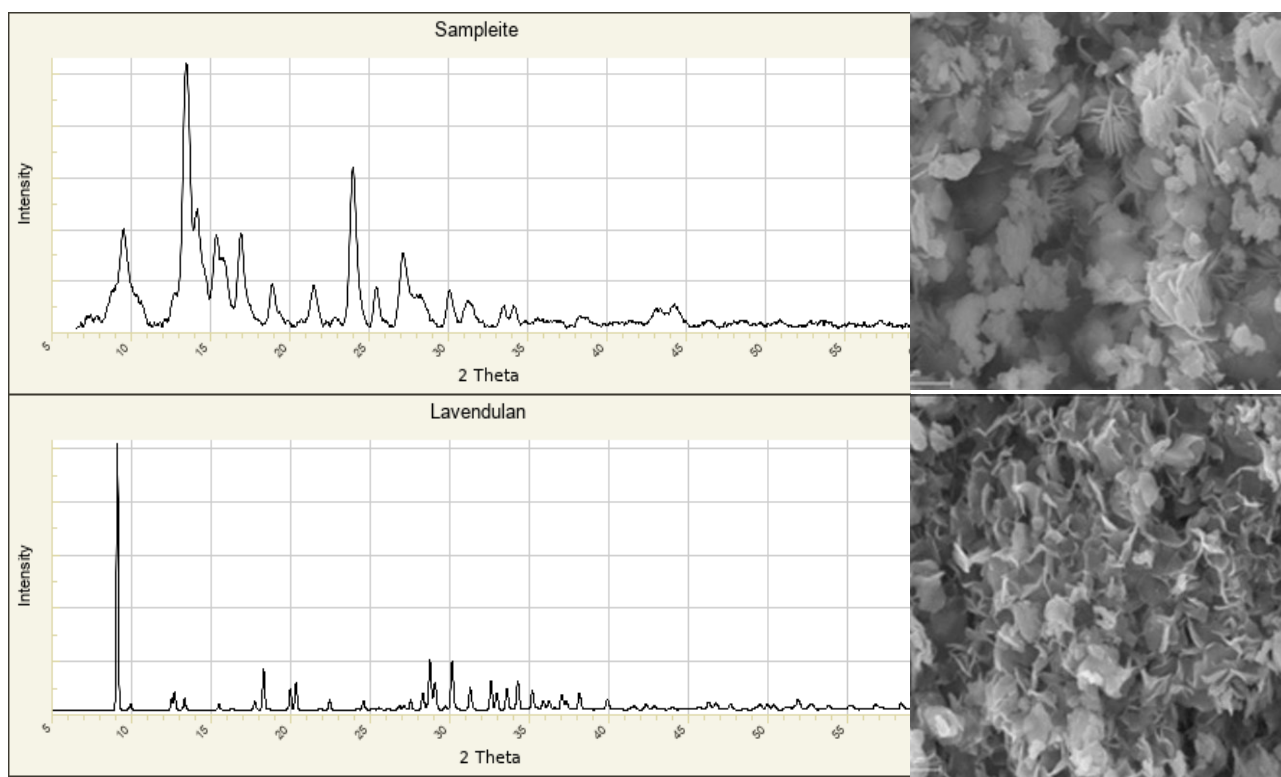


Рисунок 10. Порошковые дифрактограммы и электронные микрофотографии продуктов.

ВЫВОДЫ

1. 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.

2. С использованием найденных значений термодинамических потенциалов самплеита рассчитаны условия его образования, а также, найден общий с аналогами лавендулана, андигобертсита 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 $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$.

3. 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.

4. 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 (ИК и КР);
- 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.

5. Найдено, что полностью упорядоченные аналоги андигобертсита 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 андигобертсита демонстрируют антиферромагнитное поведение во внешнем

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

6. 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 концентрата на пилотной установке ФИЦ КНЦ РАН и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - промежуточного продукта при производстве катодной меди на АО «Кольская ГМК».

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, андигобертсит // *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.
6. 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.
7. 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.

Автореферат

Антонов Андрей Александрович

КЛАСТЕРНЫЕ ГАЛО-ФОСФАТЫ И ГАЛО-АРСЕНАТЫ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕДИ
КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 24.06.2022. Формат бумаги 60x84
1/16. Усл. печ. л. 1,16. Заказ № 42. Тираж 120 экз.

ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН

184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14