

УТВЕРЖДАЮ



Директор ИОНХ РАН
Д.х.н., чл.-корр. РАН

Иванов Владимир Константинович

Подпись

Дата 4.10.2022.

Печать

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Антонова Андрея Александровича «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертации

Полиядерные кислородсодержащие координационные соединения меди (II) представляют интерес из-за наличия у них отчетливо выраженных магнитных свойств. Тетраэдрическое окружение анионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} обуславливает ферромагнитное взаимодействие между центральными атомами меди. Взаимодействие этих анионов с ионами переходных металлов имеет высокое химическое сродство. Наличие четырех электронодонорных атомов кислорода обуславливает возможность координации XO_4^{3-} ($\text{X}=\text{P}$, As) с 12 ионами металла, при возможности ряда промежуточных координаций. Несмотря на высокое сродство реакций образования, фосфатные и арсенатные комплексы d-металлов в природе представлены редкими минералами, которые 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 перспективны в качестве функциональных материалов для различных отраслей науки и техники ввиду высокой изоморфной ёмкости по отношению как к анионам, так и к катионам. В настоящее время подобные соединения применяются для создания лазеров, матриц для иммобилизации жидких радиоактивных отходов, детекторов ионизирующего излучения и других материалов и приборов. Эти соединения нашли применение в качестве матриц для производства люминофоров, благодаря их высокой термической и химической устойчивости.

Исходные материалы для производства галофосфатов имеют сравнительно низкую стоимость, они доступны и их получение не оказывает сильного экологического давления. Однако, производство галофосфатных люминофоров сопровождается значительными затратами энергии для поддержания высокой температуры реакционной смеси, продолжительным временем синтеза, необходимостью последующего отделения целевого продукта от непрореагировавших исходных веществ и продуктов побочных процессов и др., что делает их получение трудоёмким и затратным. Поэтому **поиск экономически выгодных путей синтеза координационных соединений с полидентатными кислородсодержащими лигандами, к которым относятся гало-фосфаты и гало-арсенаты, является актуальной задачей.**

Структура и содержание работы.

Диссертационная работа А.А. Антонова объемом 123 стр. построена традиционным способом и состоит из введения, 5-ти глав с выводами, заключения и списка использованных литературных источников (125 ссылок), содержит 46 рисунков, 11 таблиц, список сокращений и упоминаемых минералов.

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 характеризующимся. 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, епифановита 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).

Третья глава содержит результаты экспериментов по получению аналогов вагнерита (Разд. 3.1), горяиновита (Разд. 3.2), $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ (Разд. 3.3) самплеита, лавендулана, епифановита и андигобертсита (Разд. 3.4). Условия экспериментов выбраны на основе данных второй главы, результатов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для вагнерита и горяиновита результаты дифференциального термического анализа сопоставлены с условиями получения, описанными в литературе.

Найден общий способ получения аналогов минералов группы лавендулана и показана его схема. Подтверждён вывод об ограниченной устойчивости $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ во влажном воздухе, сделанный.

Представлена общая схема получения аналогов минералов группы лавендулана на примере самплеита и лавендулана.

В четвёртой главе, в Разд. 4.1, приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости синтетических аналогов самплеита, лавендулана, епифановита и андигобертсита. Определены точки Нееля. Установлено, что для всех четырёх соединений характерно антиферромагнитное поведение и магнитном поле. В Разд. 4.2 выполнена оценка ширины запрещённой зоны полностью упорядоченных структур по результатам расчётов, описанных во второй главе. Установлено, что все четыре соединения могут быть отнесены к полупроводникам, а аналог самплеита – к широкозонным полупроводникам.

Пятая глава основана на результатах, полученных в Гл. 2 и 3, в ней предложены принципиальные схемы получения синтетических аналогов самплеита и лавендулана (рис.4) 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» (Разд. 5.1).

В Разд. 5.2 показано, что реализация процесса, описываемого схемой, ведёт к получению чистых продуктов, образованными наноразмерными кристаллитами (рис.5).

В **Заключении** автор формулирует основные результаты, полученные при решении задач и достижения цели своих научных исследований.

Научная новизна.

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

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

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации подтверждается значительным объемом научно-технической литературы представленным и критически оцененным автором, высоким теоретическим, экспериментальным и аналитическим уровнем на котором были проведены исследования при выполнении поставленных задач при достижении цели работы.

Практическая значимость работы.

Полученные результаты будут 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.

Достоверность и апробация 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.)

Соответствие диссертации паспорту специальности.

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».

Общая оценка, вопросы и замечания

Представленная диссертационная работа А.А. Антонова на соискание степени кандидата технических наук выполнена на высочайшем научно-техническом уровне. Особое внимание заслуживает подход к достижению поставленной цели исследования, который заключается в предварительном проведении квантово-химических расчетов предполагаемых соединений для определения их функциональных свойств и термодинамических условий образования, а затем проведение химического синтеза на основе полученных теоретических результатов. Несомненно, что такой подход останется востребованным и актуальным в обозримом будущем, поэтому представленная работа имеет большой потенциал для продолжения и развития. В этой связи возникает вопрос об универсальности использованного подхода для синтеза природных аналогов перспективных соединений.

Работа написана хорошим научно-литературным языком с минимальным количеством опечаток, грамматических и стилистических некорректностей.

Замечания (пожелания):

1. Вычислительный кластер для проведения квантово-химических расчетов следовало бы описать более подробно;
2. Не указано место проведения и оборудование проведения рентгено-дифракционных исследований монокристаллов, а также данных по фоновым спектрам;
3. Для формирования вида текста автор излишне использовал клавиши «пробел» и «enter», не прибегая к возможностям Word;
4. В автореферате недостаточно сведений о структуре диссертации (объем, количество таблиц, рисунков, ссылок).

Приведенные замечания не влияют на весьма положительное впечатление от работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации «О порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 20.03.2021 г. № 426), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата технических наук, а её автор Антонов А.А. заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Отзыв обсуждён и одобрен на заседании секции «Химическая технология» Ученого совета ИОНХ РАН (Протокол №89 от 23.06.2022 г.).

Отзыв ведущей организации подготовил:

Фомичев Сергей Викторович

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального Бюджетного Учреждения Науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН).

Фомичев С.В.

Подпись

Дата

4.10.2022

Почтовый адрес: Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д.31.

Телефон: +7(916) 685-14-36; E-mail: fomichev@igic.ras.ru; fomichevsv@yandex.ru.



СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Антонова Андрея Александровича «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.7. Технология неорганических веществ

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
(сокращенное название ИОНХ РАН)**

Место нахождения: г. Москва.

Почтовый адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31

Контактный телефон: 7-495-9520787.

Сайт учреждения: www.igic.ras.ru

Адрес электронной почты: info@igic.ras.ru

Название структурного подразделения, составившего отзыв: Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья.

ФИО (полностью), ученые степени, ученые звания, должности лиц, утвердившего и подписавшего отзыв:

Иванов Владимир Константинович, доктор химических наук, чл.-корр. РАН, профессор, директор ИОНХ РАН;

Фомичев Сергей Викторович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН.

Перечень основных публикаций в соответствующей научной области за последние 5 лет:

1. Drobot N.F., Noskova O.A., Baranchicov A.E., Khoroshilov A.V., Fomichev S.V., Krenev V.A. Application of Magnetic Separation for Modifying the Composition of Basalt Raw Materials // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2017, Vol. 51, No5, P. 775–780. <https://doi.org/10.1134/S0040579517050074>].

2. Современная классификация пород габбро-базальтового сырья России. / В.А.Кренев, О.А.Носкова, Н.П.Дергачева, Н.Ф.Дробот, С.В.Фомичев. // Химическая технология. 2017. Т.18. №3. С.105-112.

3. Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочноземельных германатов. / М.И.Штенберг, В.А.Бычинский, О.Н..Королева, Н.М.Коробатова, А.А.Тупицын, С.В.Фомичев, В.А.Кренев. // Журнал неорганической химии.-2017.-Т.62. №11.-С.1470-1475.

4. Физико-химическое моделирование и модифицирование состава магматических и метаморфических пород. Основные пикробазальты / В. А. Кренев, Н. П. Дергачева, С. В. Фомичев, В. К. Иванов. // Неорганические материалы, 2018, том 54, № 4, с. 394–398. DOI 10.1134/S0020168518040076.

5. В. А. Кренёв, С. В. Фомичёв*, Н. П. Дергачёва, Е. Н. Печёнкина, В. К. Иванов. / Физико-химическое моделирование и модифицирование состава магматических и

метаморфических пород. диориты. // Неорганические материалы, 2018, том 54, № 8, с. 907–910. DOI 10.1134/S0020168518080101

6. В. А. Кренев, С. В. Фомичев, Е. Н. Печенкина. / Влияние температуры и атмосферы кристаллизации на равновесный состав фаз плутонических пород семейства монзонитов. // Журнал неорганической химии, 2018, том 63, № 11, с.1488-1492. DOI 10.1134/S0036023618110104.

7. Печенкина Е.Н., Фомичев С.В., Кренев В.А. / Модифицирование состава андезитового сырья для производства минеральных волокон и петрургии // Химическая технология. 2018. Том 19. №12. С.558-562. DOI 10.31044/1684-5811-2018-19-12-558-562.

8. В.А.Кренев, С.В.Фомичев, А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов. / Научные и прикладные проблемы комплексной переработки магматических горных пород. // Химическая технология. 2018. Том 19. №13. С.621-623. DOI 10.31044/1684-58-11-2018-19-13-621-623.

9. В.А.Кренев, Е.Н.Печенкина, В.Фомичев. / Переработка техногенных отходов медно-порфирового месторождения Песчанка. // Химическая технология. 2018. Том 19. №14. С.650-652. DOI 10.31044/1684-58-11-2018-19-14-650-652.

10. В. А. Кренев, Е. Н. Печенкина, С. В. Фомичев. / Равновесный состав фаз при совместном плавлении природных текто-, мета- и ортосиликатов (на примере оливинового габбронорита). // Журнал неорганической химии, 2019, Т.64, № 5, с.532–537. DOI: 10.1134/S0044457X1905012X.

11. В.А. Кренёв, Е.Н. Печёнкина, С.В. Фомичёв. / Получение каменного литья из оливинового долерита. // Неорганические материалы, 2019, Т.55, №11, с.1259–1264. DOI: 10.1134/S0002337X19110083.

12. В. А. Кренев, С. В. Фомичев, Е. Н. Печенкина. / Физико-химическое моделирование и экспериментальное исследование системы Si–Al–Ti–Fe–Mg–Ca–Na–K–O. // Журнал неорганической химии, 2019, Т.64, № 11, с. 1219–1223. DOI: 10.1134/S0044457X19110096.

13. Кренев В. А., Кондаков Д. Ф., Печенкина Е. Н., Фомичев С. В. / Модифицирование состава габбро-базальтового сырья при плавлении в окислительной, инертной или восстановительной атмосфере. // Стекло и керамика. 2019. №11, с. 40-44. ISSN 0131-9582.

14. В.А.Кренёв, Е.Н.Печёнкина, С.В.Фомичёв. Габбро-базальтовое сырьё России: минеральный состав, методы модифицирования и комплексного использования. Журнал неорганической химии. 2021. Т.66, №2. С. 259-264. DOI: 10.31857/S0044457X21020112.

15. Е.Н.Печёнкина, Н.Н.Ефимов, П.Н.Васильев, Е.И.Бербекова, С.В.Фомичёв, В.А.Кренёв. / Магнетохимия и ЭПР андезита и габбро. // Журнал неорганической химии. // 2022. Т 67. № 10. С.1471–1476. DOI: 10.31857/S0044457X22100403.

Основание: Приказ Минобрнауки РФ №326 от 16 апреля 2014 г., п.10.

Директор ИОНХ РАН

. Член-корр. РАН, д.х.н.
Иванов Владимир Константинович.

