

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Антонова Андрея Александровича

«Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы»,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность работы обусловлена широкими возможностями использования гало-фосфатных производных щелочноземельных и переходных металлов в качестве функциональных материалов для различных отраслей науки и техники ввиду высокой их изоморфной ёмкости по отношению и к анионам, и к катионам. Содержащие медь гало-фосфаты и гало-арсенаты обладают магнитными свойствами. На основе гало-фосфатных и гало-арсенатных матриц, активированных переходными и редкоземельными металлами, создаются эффективные люминофоры и лазеры. Их эффективность обусловлена действием фосфатных и арсенатных групп, препятствующих кластеризации активаторов и уменьшающих концентрационное тушение, т.е. создающее предпосылки получения высококонцентрированных лазерных и люминесцентных сред. От других классов фосфатов, применяемых в лазерной технике, гало-фосфатные производные щелочноземельных и переходных металлов отличаются повышенной термической и химической устойчивостью.

Сложный химический состав, приводящий к образованию целой серии различных побочных фосфатных фаз в одной реакции, требует поддержания строгих условий синтеза при высоких температурах и продолжительном времени, последующего отделения целевого продукта и др. Устранение этих трудностей путём внедрения более простых и экономически выгодных путей синтеза координационных соединений с полидентатными кислородсодержащими лигандами, представляется актуальной задачей.

В диссертационной работе предпринят крайне перспективный подход к поиску и получению новых функциональных материалов как аналогов природных материалов. При этом использованы не только минералогические данные, но и прогнозирование условий синтеза на основе формальной термодинамики и расчётов

на базе теории функционала плотности.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В диссертационной работе научной новизной обладают следующие результаты:

- Найдена температурная зависимость термодинамических потенциалов образования и теплоёмкости аналога самплеита $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по известной структуре природного прототипа.
- 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), $\text{KCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (андиробертсит), $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (епифановит).
- Рассчитаны зонные структуры полученных соединений:
 $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{KCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
Показано, что полностью упорядоченные аналоги андиробертсита и епифановита являются типичными полупроводниками ($\Delta E < 2$ эВ), аналог самплеита – широкозонным полупроводником ($\Delta E = 3,3$ эВ), а $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ – к диэлектрикам ($\Delta E = 5,0$ эВ).
- Впервые выполнено измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости синтетических $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{KCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле 5 KOe в интервале температур 2÷300K. Аналоги самплеита, лавендулана и андиробертсита демонстрируют антиферромагнитное поведение во внешнем магнитном поле с точкой Нееля 7K – для самплеита и андиробертсита и 10K – для лавендулана.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

А.А. Антоновым получены результаты, которые являются значимыми для науки и производства:

- Разработана методика синтеза ряда аналогов природных фосфатов и арсенатов меди: самплеита, лавендулана, епифановита и андиробертсита

с помощью реакции образования хелатного интермедиата с последующим его гидролизом. Эти соединения могут быть использованы как полупроводниковые материалы, а также, для конструирования ячеек памяти, работающих при низких температурах.

- Разработан эффективный алгоритм нахождения условий получения материалов, имеющих природные прототипы, на основе данных о кристаллической структуре и колебательных спектрах.

Надежность и достоверность результатов, полученных в работе, основана на значительном количестве экспериментов, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования, согласованности расчетных результатов и экспериментальных данных. 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-БеркаЭрзенхофа (PBE) и базисных наборов плоских волн. Полученные продукты исследованы с использованием термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной спектрометрии, электронной микроскопии, рентгенофазового, рентгенфлуоресцентного и кристаллооптического анализа, кроме того, проведены измерения температурной зависимости магнитного момента в магнитном поле 5 КОе в интервале температур 2÷300 К.

Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков, 11 таблиц, 3 приложения и 125 литературных источника. Диссертация состоит введения, литературного обзора, разделов «Расчёт термодинамических свойств и условий получения», «Получение синтетических аналогов в лаборатории», «Исследование функциональных свойств принципиальные технологические схемы», «Получения аналогов самплеита и лавендулана», «заключение», справочного материала (список сокращений, изучаемые минералы упоминаемые минералы), списка используемых источников и трех приложений: «Исходные данные для расчёта фононного спектра и зонной структуры самплеита; зонных структур лавендулана, епифановита и андирибертсита; исходная модель

горяиновита, из которой получена модель «стронциоспидиозита», «Результат оптимизации исходной модели» и «Результат оптимизации модели, полученной путём замены Ca на Sr и Cl на F в структуре горяиновита».

Во введении автор даёт обоснование актуальности темы, формулирует цели и ставит задачи исследования. Также во введении приведены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы практическая значимость и научная новизна проделанной работы, перечислены основные методы исследования и приведены сведения об апробации результатов работы.

Раздел 1 Литературный обзор содержит описания характеристик природных прототипов функциональных материалов (горяиновита, «стронциоспидиозита», самплеита, лавендулана, епифановита, андириобертсита). Рассмотрена структура перечисленных минералов и их аналогов, условия залегания в природе, способы получения галофосфатов щелочноземельных металлов и фосфатов меди в лабораторных условиях, их термодинамические характеристики, в том числе свойства материалов в качестве матриц для люминофоров. В конце раздела на основе анализа литературы проведена постановка задач исследования.

Раздел 2. «Расчёт термодинамических свойств и условий получения» содержит описание теоритических предпосылок расчетов по функционалу плотности (DFT). Описан метод расчета и конфигурация вычислительного кластера из восьми узлов. Приведены результаты расчета термодинамических потенциалов образования и теплоёмкости для самплеита и Sr_2PO_4F . Адекватность полученных результатов контролировалась путём сравнения найденных теоретически ИК-спектров с экспериментальными. Путём минимизации химического сродства реакции образования определены условия получения целевых и побочных процессов.

В разделе 3. «Получение синтетических аналогов в лаборатории» приведены данные об экспериментах по получению аналогов вагнерита, горяиновита, Sr_2PO_4F , самплеита, лавендулана, епифановита и андириобертсита. Синтез вагнерита Mg_2PO_4F и горяиновита Ca_2PO_4Cl проведен твёрдофазным методом, «стронциоспидиозит» Sr_2PO_4F ни твёрдофазным, ни гидротермальным методом получен не был. Содержащие медь гало-фосфаты и гало-арсенаты (самплеит, лавендулан, епифановит и андириобертсит) были синтезированы золь-гель методом.

Раздел 4. «Исследование функциональных свойств» посвящён расчетам электрических свойств (ширины запрещенной зоны и положения уровня Ферми) и расчетам и экспериментальным исследованиям магнитных свойств (зависимости магнитной восприимчивости от температуры) для четырех соединений $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{KCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Из полученных данных видно, что все четыре соединения при комнатной температуре являются парамагнетиками, при этом образцы самплеита, андириобертсита и лавендулана демонстрируют типичное для кристаллогидратов поведение – точка Нееля обнаруживается в окрестности 10 К (ниже материалы переходят в антиферромагнитное состояние), а для аналога эпифановита она аномально низкая: ≥ 2 К, то есть, на всей рассмотренной области определения намагниченности эпифановит остаётся парамагнетиком.

В **Разделе 5. «Принципиальные технологические схемы получения аналогов самплеита и лавендулана»** описаны сырьё и основные операции его переработки, причем в качестве сырья выбраны побочные продукты и отходы переработки руд различных месторождений. В данной работе использовали метод синтеза промежуточных соединений в неводных средах, поскольку при осаждении из водного раствора, по результатам рентгенофазового анализа, образуется смесь фосфатов. Выбор условий проведения экспериментов был направлен на получение конкретного соединения, имеющего состав, аналогичный природному прототипу. Приведены принципиальные схемы получения синтетического аналога самплеита и лавендулана из медного купороса и хлорида кальция. Полученные продукты охарактеризованы методом рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и ИК-поглощения. Продукты содержат наноразмерные кристаллиты только целевой фазы и не содержат остатков органических растворителей.

В **Заключение**, сформулированы основные полученные в ходе работы научные результаты и перспективы дальнейших разработок.

По диссертационной работе Антонова А.А. имеется ряд замечаний:

1. На стр. 14 приведена неудачная формулировка *«При возбуждении ультрафиолетовым светом синтетический $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ проявляет бледно-оранжевую (254 нм) или нулевую (385 нм) фотолюминесценцию.»*. В скобках, очевидно, указаны длины волны возбуждения люминесценции, а не максимума люминесценции, т.к. 254 и 385 нм – это УФ-диапазон. Оранжевая

люминесценция имеет максимум в области 580-590 нм.

2. На стр. 87 утверждается, что *«состав галофосфата щелочноземельного металла, получаемого при твёрдофазном спекании, зависит от заряда ядра атома щелочноземельного металла»*. Не пояснено, почему в качестве критерия выбран заряд ядра, а не, например, ионный радиус, который часто используют в качестве критерия в кристаллохимии.
3. Стр. 90, таблица 3.6 *«Результаты определения состава на рентгенфлуоресцентном спектрометре»*. Из таблицы совпадение фактических составов и ожидаемой формулы не очевидно. Рентгенофлуоресцентный анализ показывает состав поэлементно, в таблице состав приведен в оксидах и отдельно содержание Cl, что является некоторым предположением. Возможно, стоило сделать таблицу с составами по элементам по ожидаемой формуле и фактически – тогда разница или совпадение выглядело бы более наглядно.
4. Стр. 96 утверждается, что *«...все четыре соединения при комнатной температуре являются антиферромагнетиками...»*, а потом на стр. 98 *«на всей рассмотренной области определения намагниченности единица объёма епифановита остаётся парамагнетиком»*. Очевидно, что в первом случае имеет место опечатка: из экспериментальных данных следует, что все четыре соединения при комнатной температуре являются парамагнетиками, а для трех из них (кроме епифановита) определена температура перехода в антиферромагнитное состояние.
5. В автореферате диссертации отсутствует описание формальных сторон диссертации (объема, структуры, количества рисунков, таблиц, литературных источников).
6. В списке литературы приведены ссылки на Интернет-ресурсы, оформленные не по ГОСТ.

Вышеприведенные замечания не изменяют положительной оценки работы. Диссертационная работа представляет собой междисциплинарное научное исследование, с использованием современных инструментальных методов анализа, моделирования и расчета. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными, работа обладает теоретической и практической значимостью и научной новизной.

Публикации по теме диссертации и автореферат в полной мере отражают ее

основное содержание. Результаты исследований прошли апробацию на ряде научных мероприятий и вошли в тезисы докладов российских и международных конференций и семинаров. По теме диссертации опубликовано 4 статьи, входящих в перечень ВАК РФ или индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science («Фундаментальные проблемы современного материаловедения», «Химическая технология», GFF (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar)).

Исследования автора получили поддержку РФФИ в 2019, 2020 гг. (грант РФФИ № 19-33-90028\19 от 30 августа 2019 г., проект «Синтез и свойства аналогов редких минеральных видов, как потенциальных полифункциональных синтетических материалов»)

Результаты работы А.А. Антонова могут быть рекомендованы для использования в следующих организациях Российской Федерации, деятельность которых лежит в области исследования и производства люминесцентных материалов: ЗАО «НПФ «Люминофор», ОАО «Кристалл», АО «НИИ «Платан» с заводом при НИИ», ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», ООО «Ядерные технологии в медицине», ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН), АО «Фомос-Материалы».

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования. Достоверность полученных результатов и положений подтверждена большим объемом проведенных исследований с использованием взаимодополняющих современных методов, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях. Число и оригинальность публикаций автора соответствует критериям пп. 13 и 14 раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года, в действующей редакции). Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, с учетом соответствия специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ

Диссертация Антонова Андрея Александровича на тему: «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы» соответствует научной специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ по направлениям исследований «1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», «2. Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений», «6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами» и «13. Разработка цифровых методов оценки функциональных свойств неорганических материалов и изделий для их промышленного производства».

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертация А.А. Антонова представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, выполненную на высоком научном уровне, в которой на основании проведенных автором исследований изложены **новые научно-обоснованные технологические решения**, а именно – предложен и экспериментально подтвержден алгоритм получения перспективного функционального материала, имеющего природный прототип на примере антиферромагнитных аналогов самплеита, лавендулана, епифановита и андигобертсита, что имеет **существенное значение для развития страны**.

Считаю, что диссертационная работа на тему «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 пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г, № 842 (в ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05 2020), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Антонов Андрей**

Александрович, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры химии и
технологии кристаллов
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

Петрова Ольга Борисовна

Адрес: 125047, Москва, Миусская пл. 9
тел.: +7 (495) 496-67-69
E-mail: petrova.o.b@muctr.ru

«05» октября 2022 года

Я, Петрова Ольга Борисовна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись руки О.Б. Петровой заверяю:
Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



**Председателю Диссертационного совета
ДС 24.1.226.01
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Федеральном исследовательском центре
«Кольский научный центр
Российской академии наук»
д.т.н., чл.-кор. РАН А.И. Николаеву**

Уважаемый Анатолий Иванович!

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом по защите диссертации **Антонова Андрея Александровича** на тему: **«Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Даю согласие на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их обработку.

Подтверждаю, что не являюсь членом или кандидатом в члены экспертного совета ВАК.


О себе сообщаю следующие сведения:

1. Петрова Ольга Борисовна
2. Доктор химических наук (05.27.06), доцент, профессор кафедры химии и технологии кристаллов
3. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».
4. 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, +7(495) 496-67-69; petrova.o.b@muctr.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

1) Zyкова M., Runina K., Popkova L., Petrova O., Barkanov A., D. T. Do, T. T. Ta, V. L. Nguyen, Khomyakov A., Avetissov I., and Avetisov R. Luminescent properties of organic-inorganic hybrid films fabricated by capillary coating technique // Applied Physics A. 2022. V.128. P. 240.

- 2) Stepanova I. V., Petrova O. B., Korolev G. M., Guslistov M. I., Zykova M. P., Avetisov R. I., Avetissov I. C. Synthesis of the Bi_2GeO_5 ferroelectric crystalline phase from a nonstoichiometric batch // Physica Status Solidi A 2022., 2100666.
- 3) Ахметшин Э. А., Савина Е. И., Плечов П. Ю., Петрова О. Б. Улучшение цветовых характеристик сапфиров fancy месторождения Кедрового методом термообработки // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2022. № 2. С. 30–50.
- 4) Petrova O.B., Mayakova M.N., Smirnov V.A., Runina K.I., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Luminescent properties of solid solutions in the $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ and $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ systems // Journal of Luminescence. 2021. № 238. P. 118262.
- 5) Butenkov D.A., Runina K.I., Petrova O.B. Synthesis and Properties of Nd-Doped Chlorofluorosilicate Lead Glasses // Glass Ceram. 2021. V. 78. P. 135–139.
- 6) Стрекалов П. В., Маякова М. Н., Рунина К. И., Петрова О. Б. Люминесцентные гибридные материалы на основе органических люминофоров и фторида свинца // Цветные металлы. 2021. № 10. С. 25–31
- 7) D.A. Velichkina, K.I. Runina, M.P. Zykova, O.B. Petrova Transparent Glass-Ceramic Materials Based on Lead Fluoroborate Glasses Co-Activated by Eu/Gd // Glass Ceram. 2021. V.78, P.14–17.
- 8) O.B. Petrova, D.A. Velichkina, M.P. Zykova, A.V. Khomyakov, M.A. Uslamina, K.N. Nischev, A.A. Pynenkov, R.I. Avetisov, I.Ch. Avetissov //Nd/La, Nd/Lu-co-doped transparent lead fluoroborate glass-ceramics// Journal of Non-Crystalline Solids 2020, V. 531, № 119858
- 9) M.O. Anurova, K.I. Runina, A.V. Khomyakov, I.V. Taydakov, O.B. Petrova. The effect of borate glass matrix on the luminescence properties of organic–inorganic hybrid materials // Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B. 2019, V. 60, № 4, P. 140-145
- 10) R. Saifutyarov, O. Petrova, I. Taydakov, A. Akkuzina, A. Barkanov, M. Zykova, A. Lipatiev, V. Sigaev, R. Avetisov, V. Korshunov, I. Avetissov Optical Properties Transformation under Laser Treatment of Hybrid Organic–Inorganic Thin Films // Phys. Status Solidi A 2019, V. 216, № 1800647.

Д.х.н., доцент, профессор кафедры
химии и технологии кристаллов
РХТУ им. Д.И. Менделеева

 О.Б. Петрова
28.06.2022

Подпись О.Б. Петровой удостоверяю:

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева

125480, Москва, ул. Героев
Панфиловцев, д.20
+7(495) 496-67-69
petrova.o.b@mustr.ru



 (М.А. Вартанов)