

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор Московского  
государственного университета  
имени М.В. Ломоносова  
проф. Фелянин А.А.



«22» сентября 2015г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу Кабановой Натальи Александровны «Кристаллохимические методы анализа свободного пространства в структуре кристалла и их применение для исследования некоторых классов твердых электролитов и цеолитов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Одной из фундаментальных проблем современной неорганической химии является установление закономерностей и корреляций «состав – структура – свойство», которые позволяют создавать материалы с востребованными функциональными свойствами. На сегодняшний день известны данные о кристаллической структуре более 600 тысяч химических соединений. Тем не менее, из-за отсутствия методов, позволяющих анализировать огромные массивы уже накопленной структурной информации, имеющиеся данные в полном объеме мало используются для выяснения взаимосвязи между составом, структурой и свойствами кристаллических веществ. В связи с этим, замедляется процесс создания новых перспективных материалов, а большое количе-

ство потенциальных кандидатов вовсе игнорируется и не находит практической реализации, так и оставаясь записью в базе данных.

Целью настоящей работы явилось развитие кристаллохимических методов, позволяющих систематически анализировать большие массивы структурных данных и устанавливать взаимосвязь между кристаллической структурой и функциональными свойствами неорганических материалов. Для решения этих задач были использованы методы и приемы геометрического анализа, предполагающего рассмотрение атома или атомной группировки в качестве геометрического тела определенных размеров и формы.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, содержащего 109 источников. Работа изложена на 100 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и иллюстрирована 55 рисунками. Введение содержит обоснование актуальности выполненных исследований, посвященных разработке и апробации новых кристаллохимических методов анализа свободного пространства в твердых электролитах и цеолитах. В главе 1 рассмотрены кристаллохимические особенности строения литий-, калий-кислородсодержащих соединений и цеолитов, описаны различные методы исследования свободного пространства в структурах неорганических соединений. В главе 2 представлены объекты исследования, приведены терминология и общие принципы геометрического и топологического подходов, рассмотрены экспериментально-методические аспекты разрабатываемых структурных подходов. В третьей главе обсуждаются результаты исследования систем полостей и каналов в литий- и калий-кислородсодержащих неорганических соединениях, а также представлены результаты топологического подхода к описанию строения цеолитов.

В результате проведенных исследований автором разработаны автоматизированные методы кристаллохимического анализа неорганических соединений, позволяющие работать с большими массивами структурных данных. Эти подходы впервые использованы для систематического анализа тернар-



ных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединений (3130 соединений), в результате которого было отобрано 381 соединение, которые обладают системой каналов для миграции щелочного иона. Следует особо отметить, что 368 соединений из этой выборки описаны в литературе как соединения с литий-ионной проводимостью, что подтверждает правильность предложенных автором критериев отбора значимых пустот и каналов. Предложенный автором подход для описания цеолитов (модель NBU) позволил разработать гипотезу о сборке цеолитных каркасов из натуральных тайлов, причем из 1621 найденных гипотетических каркасов один с кодом 166\_3\_6775 соответствует синтезированному недавно цеолиту SFW. На основе установленных закономерностей и выведенных из них критериев дизайна, автором отобраны 16 гипотетических каркасов, которые являются наиболее перспективными для синтеза новых цеолитов.

Полученные результаты имеют научную новизну и практическую значимость. **Научная новизна** заключается в том, что разработан алгоритм поиска неорганических соединений, обладающих картой проводимости для миграции катионов, который позволяет проводить анализ различных классов неорганических соединений с любой проводящей компонентой. Предложена универсальная классификация структурных единиц в цеолитоподобных материалах, позволяющая систематизировать все типы полостей, создан атлас тайлингов цеолитных каркасов, содержащий данные о пустотах и каналах для всех известных к настоящему времени 225 цеолитов. **Практическая значимость работы** заключается в том, что предложенные алгоритмы позволяют установить наличие предпосылок для ионной проводимости в неорганических соединениях, проводить отбор потенциальных кандидатов, их последующий целенаправленный синтез и исследование. Данные о топологии полостей, содержащиеся в созданном атласе тайлингов, могут быть использованы для анализа и предсказания размерности (анизотропии) свойств функциональных материалов, в частности ионной проводимости и ионообменных свойств.



По тексту диссертационной работы можно сделать следующие замечания:

1) Описывая достаточно подробно теорию разбиения пространства полиэдрами Вороного-Дирихле, автор, тем не менее, не обсуждает слабые стороны этого подхода. В то же время, метод валентных усилий, и основанная на нем программа 3DBVSMAPPER, который используется для анализа ионной проводимости другими авторами, описаны достаточно скупое. Сопоставление этих подходов позволило бы уточнить границы применимости методов, выявить преимущества/недостатки и сравнить возможности обработки больших массивов структурных данных.

2) В таблицах П1 и П2 приложения следовало бы объединить проанализированные соединения (типы каркасов) в группы с общим структурным типом (шпинель, производные от структуры NaCl и т.д.). Это облегчило бы восприятие информации и позволило бы выделить те структурные типы, для которых появление ионной проводимости является предпочтительным.

3) Каким образом выбирались критерии отбора при построении карт миграции в калийсодержащих сложных оксидах (раздел 2.2.3). В тексте диссертации дается ссылка на работу [6], без указания конкретных соединений. Чем обусловлен выбор соединения  $KAlO_2$  для расчетов? На стр. 13 литературного обзора указывается, что при температурах  $> 540^\circ\text{C}$   $KAlO_2$  претерпевает переход из  $\beta$ -модификации в  $\gamma$ -модификацию и этот переход сопровождается разупорядочением в катионной подрешетке, но в результатах этот переход и его эффект на проводящие свойства не обсуждается.

4) При сопоставлении результатов геометрического и топологического подходов наблюдается несовпадение размерности карт проводимости: в Таблице П3 даны 4 случая такого несовпадения ( $Li_2SeO_4$ ,  $Li_2UO_4$ ,  $LiB_3O_5$  и  $Li_2W_2O_7$ ), в то время как в тексте указываются 2 последних соединения.



5) При описании цеолитов (схема сборки на рис.54) должны фигурировать химические формулы, предполагающие электронейтральность получаемого соединения.

6) Гипотетический цеолит 166\_3\_6775(стр.84), который был предсказан автором, а позднее синтезирован и исследован в работе [109], следовало описать подробно (структура, схема сборки, свойства из литературной ссылки). Это подтвердило бы практическую ценность сделанных прогнозов.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы, которая прошла достаточную апробацию на конференциях различного уровня. По результатам работы опубликовано 7 статей в рецензируемых российских и международных изданиях.

Данные, полученные в диссертационной работе, следует рекомендовать для ознакомления и использования в курсах лекций на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова, Химическом факультете СПбГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, в научно-исследовательской практике ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, ИНХ СО РАН, ИК РАН имени А.В. Шубникова. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация Кабановой Н.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная научная задача в области неорганической химии: на базе кристаллохимических подходов разработаны автоматизированные методы анализа свободного пространства в структурах неорганических соединений и цеолитов, позволяющие прогнозировать функциональные свойства соединений (такие как, катионная-проводимость, адсорбционная и каталитическая активность). Диссертационная работа соответствует критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (п. 9), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор Кабанова Ната-



ля Александровна бесспорно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Работа заслушана и обсуждена на научном коллоквиуме лаборатории неорганической кристаллохимии кафедры неорганической химии МГУ имени М.В. Ломоносова 19.05. 2015 года. Отзыв заслушан и утвержден на заседании лаборатории неорганической химии 28.05.2015 (протокол №18).

Секретарь коллоквиума, доцент кафедры  
неорганической химии, к.х.н



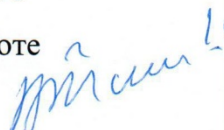
М.Г. Розова

Заведующий лабораторией неорганической  
кристаллохимии кафедры неорганической  
химии проф., д.х.н, член-корр. РАН



Е.В. Антипов

Зам. декана Химического факультета МГУ  
имени М.В. Ломоносова по научной работе  
проф., д.х.н.



В.И. Тишков

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1-3,  
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
Тел. 8(495)-939-3375