

На правах рукописи



КАБАНОВА Наталья Александровна

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
СВОБОДНОГО ПРОСТРАНСТВА В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛА
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЦЕОЛИТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Самара – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном
учреждении высшего профессионального образования
«Самарский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и хроматографии
Блатов Владислав Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Вировец Александр Викторович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

доктор химических наук, заместитель директора по научной работе
Лапшин Андрей Евгеньевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», химический факультет, г. Москва

Защита состоится «14» октября 2015 г. в 10-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук
по адресу: проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте:
<http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/>

Автореферат разослан «___» августа 2015г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Свободное пространство в кристалле представляет собой систему полостей и каналов, которая в существенной степени определяет важнейшие физико-химические свойства кристаллического вещества. В данной работе под «свободным пространством» понимается совокупность областей внутри кристалла, находящихся на максимальном удалении от атомов исходной структуры, и в которых возможно размещение атомов или молекул без разрушения исходной структуры кристалла. Геометрико-топологические характеристики свободного пространства играют ключевую роль в возникновении ионной проводимости в твердых электролитах, а также адсорбционных и каталитических свойств микропористых соединений.

Неорганические соединения с литий- и калий-ионной проводимостью имеют практическую ценность как материалы для создания химических источников энергии. Для возникновения суперионной проводимости в структуре должны присутствовать потенциальные каналы проводимости, по которым будут перемещаться ионы. В кристаллических матрицах свободное пространство (в некоторых случаях называемое «пространством проводимости») подразделяют на пустоты, в которых мигрирующие ионы локализуются на достаточно долгое время, и каналы миграции, соединяющие эти пустоты.

Важнейшие представители микропористых веществ, цеолиты, в течение многих лет остаются одним из наиболее интенсивно исследуемых классов химических соединений, благодаря большому структурному разнообразию и широкому практическому применению в качестве ионообменных материалов и молекулярных сит. Цеолиты активно используются в промышленности для очистки, осушки и разделения различных компонентов, в качестве катализаторов важнейших технологических процессов, для извлечения радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, для удаления примесей, загрязняющих атмосферу и т. д. При изучении цеолитов кристаллохимикам приходится решать проблемы моделирования цеолитных каркасов в виде ансамбля кластеров и определения всех типов полостей в каркасе с целью поиска пространственно доступных мест локализации подвижных ионов или молекул.

Степень разработанности избранной темы. Систематический поиск неорганических структур, обладающих системой каналов миграции катионов лития, до настоящего момента не проводился. Решение данной задачи требует создания новых автоматизированных методов кристаллохимического анализа, которые позволят изучить систему каналов миграции катионов в уже известных суперионниках и спрогнозировать новые катионпроводящие материалы.

Разработанные ранее модели построения цеолитов из полиэдрических единиц неоднозначны и не могут быть применены для любого типа цеолитного каркаса. Таким образом, необходимо создание универсальной классификации структурных единиц в цеолитах и цеолитоподобных материалах и, соответственно, разработка нового метода кристаллохимического анализа цеолитных каркасов, позволяющего систематизировать все типы полостей в микропористой структуре. К настоящему

времени имеется много работ по теоретическому генерированию новых цеолитных каркасов, и важной является задача по отбору тех гипотетических каркасов, которые могут послужить основой для синтеза новых цеолитов.

Целью работы являлась разработка и апробация новых кристаллохимических методов анализа свободного пространства в твердых электролитах и цеолитах, а также использование созданных методов для прогнозирования новых литий-проводящих суперионных проводников и цеолитных каркасов.

Основными задачами работы являлись:

- разработка и сравнительный анализ методов автоматизированного расчета системы пустот и каналов в структурах неорганических твердых электролитов и цеолитов;

- проведение расчета систем пустот и каналов для всех тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединений, информация о которых размещена в международных кристаллографических базах данных;

- создание кристаллоструктурной базы данных, которая содержит все структурно изученные соединения, обладающие доступной для катионов лития бесконечной системой каналов миграции;

- создание атласа тайлингов цеолитных каркасов;

- создание кристаллоструктурной базы данных, содержащей перспективные для синтеза новых цеолитов гипотетические каркасы.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту:

- два новых метода расчета систем пустот и каналов в структурах неорганических твердых электролитов, основанные на модели разбиения кристаллической структуры полиэдрами Вороного-Дирихле и на теории тайлингов;

- рассчитанные системы пустот и каналов для 3130 тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединений;

- кристаллоструктурная база данных, содержащая 381 неорганическое соединение, обладающее доступной для катионов лития бесконечной системой каналов миграции;

- кристаллоструктурная база данных, содержащая 13 литий-кислородсодержащих неорганических соединений, являющихся потенциальными твердыми электролитами;

- атлас, содержащий данные о рассчитанных тайлингах для 225 типов цеолитных каркасов;

- кристаллоструктурная база данных, содержащая 16 гипотетических каркасов, перспективных для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов.

Научная новизна. Разработаны два новых автоматизированных кристаллохимических метода анализа свободного пространства в кристаллических структурах неорганических твердых электролитов и цеолитов. Установлен ряд структур, обладающих бесконечной системой полостей и каналов, доступной для миграции катионов лития и не описанных ранее в литературе в качестве литий-проводящих материалов.

Впервые создан атлас тайлингов цеолитных каркасов, содержащий информацию обо всех полостях в структурах цеолитов. На основе данных атласа

установлен ряд закономерностей в формировании цеолитных каркасов, позволивший выявить критерии для дизайна моделей новых цеолитов. При помощи данных критериев были отобраны 16 гипотетических структур, являющихся перспективными для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные методы расчета системы полостей и каналов в кристаллических структурах позволяют установить наличие предпосылок для ионной проводимости в неорганических соединениях. При помощи разработанной системы критериев проведен поиск кислородсодержащих неорганических соединений, обладающих доступной для катионов лития системой каналов миграции и выявлен ряд соединений, служащих основой для создания новых литий-ионных материалов. Разработанный метод анализа систем полостей и каналов основанный на модели разбиения кристаллической структуры полиэдрами Вороного-Дирихле используется в работах других лабораторий, в частности, он был использован недавно [1] для изучения кислородсодержащих соединений с натрий-катионной проводимостью.

Данные о топологии полостей, содержащиеся в созданном атласе тайлингов цеолитных каркасов, уже используются [2] для изучения адсорбционных свойств цеолитов. Отобранные 16 гипотетических каркасов являются основой для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов.

Методология и методы диссертационного исследования. В процессе диссертационного исследования использовались эмпирические (сравнение, моделирование) и теоретические (анализ, синтез, классификация, абстрагирование, формализация, аналогия, идеализация, дедукция, индукция) методы научного познания, позволившие выявить определенные признаки, свойства и особенности изучаемых объектов и получить достоверные и объективные выводы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов определяется точностью и надежностью современных методов кристаллохимических расчетов, использованных в работе, и статистически значимым объемом изученных выборок. Полученные данные хорошо соотносятся с результатами исследований других авторов.

Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области рентгеноструктурного анализа, химии твердого тела, кристаллохимии на 4-х российских и международных конференциях: XVI Международном совещании по кристаллохимии и рентгенографии минералов (Россия, Миасс, 2007), 9-ом совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Россия, Черноголовка, 2008), 12-ом совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Россия, Черноголовка, 2014), 6-ой международной конференции Федерации Европейской Цеолитной Ассоциации FEZA (Германия, Лейпциг, 2014).

[1] Арсентьев М.Ю., Калинина М.В., Егорова Т.Л., Приходько А.В. Поиск неорганических материалов для создания Натрий-ионных электрохимических батарей с использованием кристаллохимического анализа // Молодой ученый. – 2014. – № 15. – С. 34-39.

[2] Fischer M., Bell R.G. Identifying promising zeolite frameworks for separation applications: a building-block-based approach // J. Phys. Chem. C. – 2013. – V. 117. N 33. – P. 17099-17110.

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также тезисы 7 докладов.

Личный вклад автора. Все результаты исследования получены лично соискателем. Подготовка публикаций выполнялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы (109 источников) и приложения (изложенного на 27 страницах и содержащего 13 таблиц, 1 рисунок). Текст диссертационной работы изложен на 100 страницах, включает 6 таблиц и 54 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы. Он посвящён кристаллохимическим особенностям строения литий-, калий-кислородсодержащих соединений и цеолитов, методам исследования свободного пространства в структурах неорганических соединений.

В химии твердого тела одним из наиболее интересных и важных направлений является исследование ионного переноса в твердых телах. Существует группа твердых тел, ионная проводимость которых сравнима с ионной проводимостью сильных жидких электролитов. Повышенная ионная проводимость таких материалов, называемых «твердыми электролитами» (ТЭЛ), «ионными проводниками» или «суперионными проводниками», обусловлена особенностями их кристаллической структуры, а именно наличием туннелей или слоев [3]. Среди неорганических соединений с катионной проводящей компонентой одним из наиболее важных и практически значимых классов является класс литиевых твердых электролитов.

Кристаллохимическая структура цеолита, представляет собой каркас из соединенных через вершины $(Al, Si)O_4$ -тетраэдров, внутри которого располагаются катионы или молекулы. Для описания топологии цеолитного каркаса используется упрощенная структура, а именно – идеализированная сетка из центров тетраэдров (узлы сетки) и связей между ними (ребра сетки). Главным признаком, по которому идентифицируют структуру цеолита является топология алюмосиликатного каркаса. Теоретически возможно неограниченное число различных цеолитных каркасов, однако в настоящее время экспериментально обнаружено только 225. Для описания цеолитных каркасов используют различные системы полиэдрических единиц (polyhedral building units, PBU) [4]. В настоящее время описано более 400 полиэдрических единиц, но отсутствуют строгие критерии их определения.

Существует ряд работ по оценке размеров и формы системы полостей и каналов в кристаллических структурах: на основе grid-вычислений (программа PLATON¹),

[3] Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2000. – 616 с.

[4] Smith J.V. Topochemistry of zeolites and related materials. Topology and geometry // Chem. Rev. – 1988. – V. 88. – P. 149-182.

¹ The Program PLATON a Multipurpose Crystallographic Tool. <http://www.cryst.chem.uu.nl/spek/platon/>

при помощи разбиения Вороного-Дирихле (программа Zeo++²). Однако, данные подходы основной своей целью ставят вычисление объема свободного пространства, а не проведение кристаллохимического анализа структуры. Кроме того, используемые программы не учитывают гибкости и несферичности некоторых адсорбируемых молекул.

Кристаллохимический анализ системы полостей и каналов при помощи разбиения полиэдрами Вороного-Дирихле был впервые описан в [5] и развит в [6]. В работе [7] описана возможность применения метода ПВД для анализа полостей на примере молекул кавитандов. Однако, систематическое исследование систем полостей и каналов в отдельных классах неорганических соединений при помощи данного подхода ранее не проводилось.

Полиэдром Вороного-Дирихле (ПВД) атома называют область кристаллического пространства, которая ограничена плоскостями, проведенными через середины отрезков, соединяющих центральный атом с атомами ближайшего окружения (рис. 1). Объем ПВД атома соответствует размеру данного атома в конкретном кристаллическом поле [8]. При разбиении кристаллической структуры на ПВД атомов, вершины ПВД соответствуют области кристаллического пространства, наиболее удаленной от всех атомов структуры, т.е. центрам пустот. Совокупность вершин и ребер ПВД атомов образует граф сетки пустот. Процедура построения графового и полиэдрического представлений пространства пустот и последующий анализ их геометрико-топологических характеристик были реализованы в комплексе программ TOPOS [9].

Для проведения топологического анализа свободного пространства в неорганических структурах мы использовали теорию *тайлингов*. Базовым понятием при исследовании топологии кристаллической структуры является понятие атомной сетки. Под атомной сеткой подразумевают связный трехмерный граф, вершинами которого являются атомы, а ребрами – связи между атомами. Упрощенно *тайлом* можно назвать область кристаллического пространства, ограниченную фрагментом атомной сетки (рис. 2а). Физически тайл соответствует полости в структуре. Для характеристики тайла используют формулу $[M_0^{m_0}, M_1^{m_1} \dots M_n^{m_n}]$, где $M_0, M_1 \dots M_n$ – размер грани (количество вершин, образующих грань), $m_0, m_1 \dots m_n$ – количество граней соответствующего размера. Тайлы не обязательно выпуклы, могут иметь криволинейные грани и важнейшим их свойством является способность заполнять пространство, образуя нормальное (грань к грани) разбиение – *тайлинг* (рис. 2б).

² The software package Zeo++ <http://www.maciejharanczyk.info/Zeopp/>

[5] Fischer W. Geometrical aspects of the patterns of conduction paths in fast ion conductors // Cryst. Res. Technol. – 1986. – V. 21. N 4. – P. 499-503.

[6] Blatov V.A., Shevchenko A.P. Analysis of voids in crystal structures: the methods of 'dual' crystal chemistry // Acta Crystallogr. – 2003. – V. A59. N 1. – P. 34-44.

[7] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Virovets A.V. Methods of crystallochemical analysis of supramolecular complexes by means of Voronoi-Dirichlet polyhedra: a study of cucurbituril host-guest compounds // Acta Crystallogr. – 2004. – V. B60. N 3. – P. 350-357.

[8] Blatov V.A., Serezhkin V.N. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds // Russ. J. Inorg. Chem., Suppl. – 2000. – N 2. – P. S105-S222.

[9] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14. – P. 3576-3586; <http://topospro.com/>

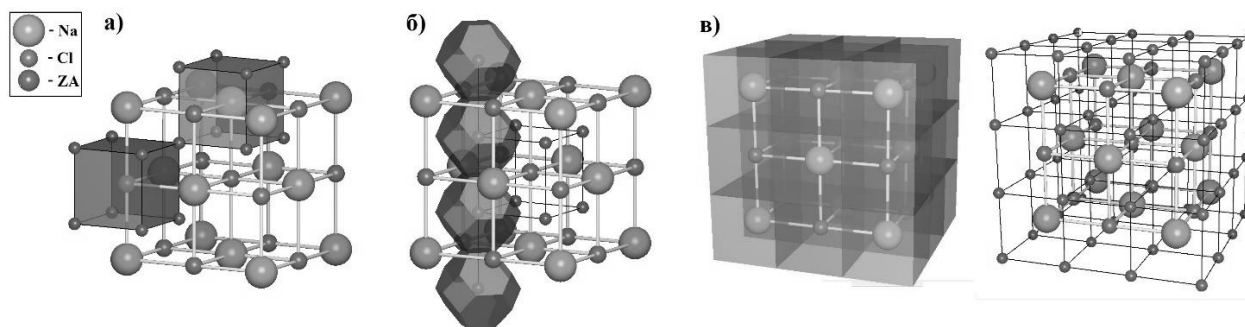


Рис. 1. Разбиение кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле в структуре NaCl: ПВД, построенные для одного атома Na и одного атома хлора, вершинами ПВД являются центры пустот ZA (а); фрагмент свободного пространства (*совокупность полиэдров*), описанный при помощи пустот ZA (б); разбиение и полученный в результате разбиения граф сетки пустот (в)

Каждому тайлингу соответствует *дуальная сетка*, получаемая следующим образом: в центр каждого тайла помещают новую вершину и эти вершины соединяют рёбрами, проходящими сквозь грани тайла (рис. 2в). Дуальная сетка описывает топологию свободного пространства в структуре: узлы дуальных сеток соответствуют центрам полостей (тайлов), а ребра описывают способ их связывания (показывают, какие грани отделяют одну полость от другой).

Количество различных тайлингов, построенных для одной и той же атомной сетки, может быть велико. В работе [10] была разработана концепция уникального натурального тайлинга, имеющего симметрию, такую же, как симметрия образующей его сетки, и для которого грани тайлов являются *сильными* кольцами³ (рис. 3).

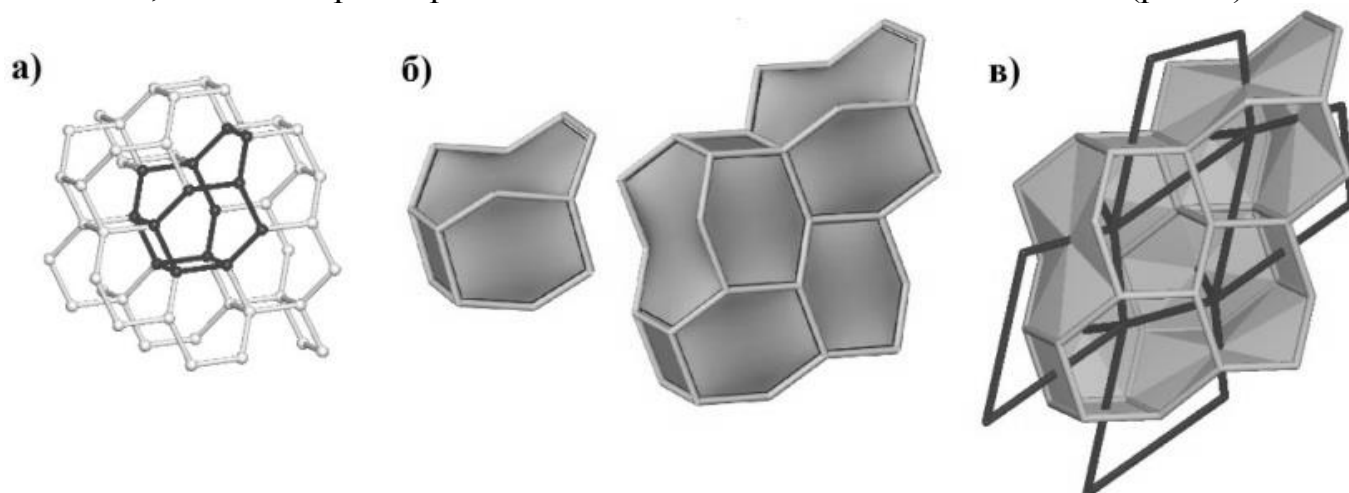


Рис. 2. Тайлинг, построенный для цеолитного каркаса АВW: сетка из атомов кремния и алюминия (*светло-серые шары*) (а), *черным цветом отмечен фрагмент сетки, соответствующий тайлу* $[4^2.6^2.8^2]$; тайл и фрагмент тайлинга, построенные для сетки (б); дуальная сетка для фрагмента тайлинга (в)

[10] Blatov V.A., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M. Three-periodic nets and tilings: natural tilings for nets. // Acta Crystallogr. – 2007. – A63. № 6. – P. 418-425.

³ Циклом называют замкнутую последовательность вершин и ребер графа. Кольцом называется цикл, которые невозможно представить в виде суммы двух меньших по размеру циклов. *Сильным* кольцом – кольцо, не являющееся суммой нескольких меньших по размеру колец. В противном случае, кольцо называют *слабым*.

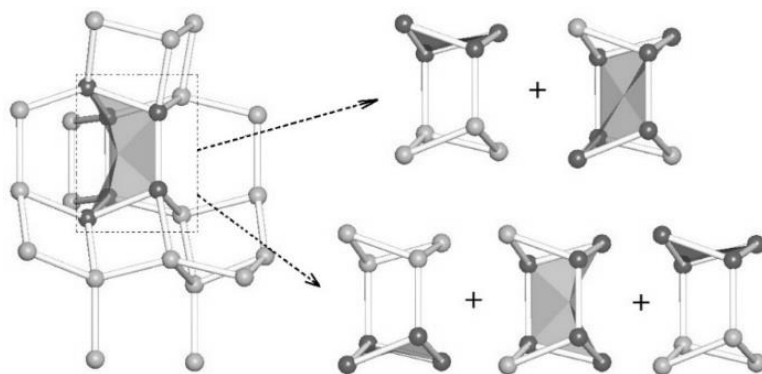


Рис. 3. Сильное 6-членное кольцо (отмечено темно-серым цветом) (слева) как сумма 4-членного и 6-членного циклов (справа сверху) и сумма двух 4-членных и одного 6-членного циклов (справа внизу) в сетке цеолита USI. Согласно первой сумме исходный 6-членный цикл является кольцом, согласно второй – *сильным* кольцом

В настоящее время расчет натурального тайлинга реализован в комплексе структурно-топологических программ TOPOS [9].

Согласно [11] каркасы 51-го экспериментально установленных цеолитов можно представить в виде упаковки тайлов в соответствии со следующими правилами: (а) каждая из вершин каркаса, принадлежит одному из тайлов; (б) тайлы не имеют общих вершин и ребер; (в) тайлы содержат темплатный катион (выполняется для 16 из 51 цеолитов).

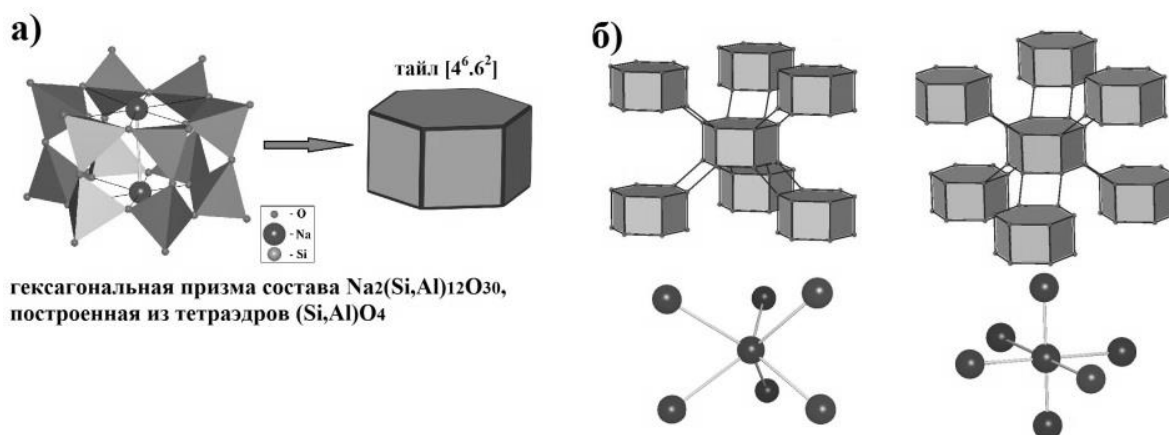


Рис. 4. Гексагональная призма, сформированная вокруг двух темплатных катионов натрия (а); тригональное (слева) и октаэдрическое (справа) окружение гексагональной призмы (б) и соответствующие им фрагменты базовых сеток (внизу) в структурах некоторых природных цеолитов

Наиболее часто (для 10 из 51 цеолитов) встречается упаковка гексагональных призм, причем окружение каждой гексагональные призмы может быть двух типов: тригональной тип (узлы соответствующей тайлам базовой сетки⁴ образуют тригональную призму) и октаэдрический тип (узлы базовой сетки образуют октаэдр, рис. 4б).

[11] Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M. The zeolite conundrum: why are there so many hypothetical zeolites and so few observed? A possible answer from the zeolite-type frameworks perceived as packings of tiles // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. N 3. – P. 412-424.

⁴ Базовая сетка - сетка центров тяжестей структурных единиц

Во **второй главе** описываются объекты исследования, терминология и общие принципы разработанных методов кристаллохимического анализа свободного пространства, а также применение разработанных методов для исследования литий- и калий-кислородсодержащих неорганических соединений и цеолитов.

С помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [9] из Банка данных неорганических структур (БДНС, выпуск 2014/1) была отобрана информация о 1125 соединениях состава $Li_aX_bO_z$ и 2005 соединениях состава $Li_aX1_bX2_cO_z$, где X, X1 и X2 – любой химический элемент, исключая водород. Соединения, содержащие статистически разупорядоченные атомы кислорода, не исследовались. Среди калий-кислородсодержащих соединений из БДНС были отобраны структуры, для которых имеются данные о проводимости – всего 42 соединения. Кристаллоструктурная база данных по идеализированным сеткам цеолитов, содержащая 225 типов, была сформирована на основе данных Атласа цеолитных каркасов⁵, опубликованного Международной цеолитной ассоциацией IZA. Кроме того, при помощи комплекса TOPOS была сформирована кристаллоструктурная база по гипотетическим цеолитам, содержащая 260 структур, каркасы которых могут быть представлены в виде упаковок гексагональных призм. Отбор производился из базы данных по гипотетическим структурам цеолитов⁶, содержащей 274611 структур.

Разработанные нами кристаллохимические методы анализа свободного пространства в структуре кристалла можно условно назвать геометрическим и топологическим подходами.

Геометрический подход основан на концепции разбиения кристаллического пространства полиэдра Вороного-Дирихле. При использовании данного подхода для исследования путей миграции катионов ПВД строятся только для так называемых «каркасных» атомов, которые не участвуют в ионном транспорте. *Элементарная пустота* - область кристаллического пространства, центром которой является одна из вершин ПВД одного из атомов. Соответственно, атомами, формирующими элементарную пустоту, называются атомы, ПВД которых сходятся в центре данной элементарной пустоты (рис. 5а, б). *Элементарный канал* – совокупность двух элементарных пустот, центры которых соединены ребром ПВД любого из каркасных атомов (линией элементарного канала, рис. 5в). Физически каждая элементарная пустота и каждый элементарный канал являются частью свободного пространства кристалла. Для оценки размеров данных областей необходимым является использование ряда геометрических характеристик: радиус сферического домена элементарной пустоты R_{sd} , форма элементарной пустоты (оценивается вторым моментом инерции G_3 ⁷ ПВД пустоты), радиус элементарного канала R_{ad} .

⁵ Zeolite Framework Database <http://www.iza-structure.org/databases/>

⁶ The Database on Prospective Zeolite Structures <http://www.hypotheticalzeolites.net/>

⁷ Безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД, вычисляемый по формуле

$$G_3 = \frac{1}{3} \frac{\int_{ПВД} R^2 dV_{ПВД}}{V_{ПВД}^{\frac{4}{3}}}$$

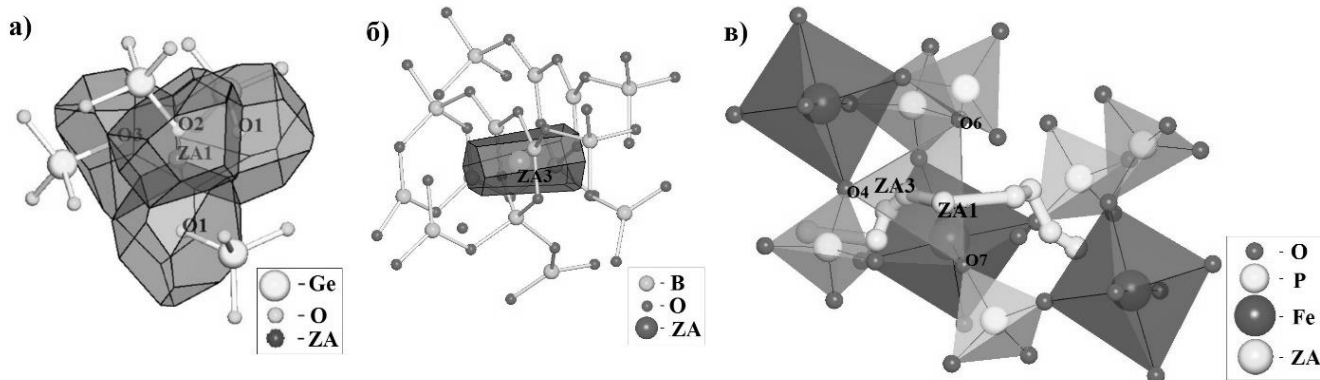


Рис. 5. ПВД четырех атомов кислорода O1, O1, O2, O3, сходящиеся в центре элементарной пустоты ZA1 ($R_{sd}=1.36\text{\AA}$, $G_3=0.084$) в структуре LISICON $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (а); фрагмент каркаса в структуре LiB_3O_5 (б), ПВД элементарной пустоты ZA3 ($R_{sd}=1.14\text{\AA}$, $G_3=0.103$) имеет вытянутую форму; элементарный канал ZA3-ZA1 и три атома кислорода O4, O6, O7, формирующие этот канал в структуре LiFeP_2O_7 (в), сечение элементарного канала ZA3-ZA1 ($\text{Rad}=1.87\text{\AA}$) имеет форму треугольника

Совокупность центров элементарных пустот и линий элементарных каналов в структуре представляется собой сложную сетку, содержащую до нескольких сотен вершин и ребер (рис. 6). Нами были разработаны критерии для отбора *значимых* элементарных пустот и *значимых* элементарных каналов, которые по геометрическим и физическим (учитывается возможность электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов) параметрам доступны для миграции подвижных катионов:

- *значимая* элементарная пустота (а) формируется только анионами, (б) имеет радиус, больше соответствующего усреднённого радиуса катиона, рассчитанного с помощью ПВД (для лития усредненный радиус катиона равен 1.3\AA , для калия – 1.7\AA), (в) не имеет катионов в ближайшем окружении, и (г) имеет форму, близкую к сферической ($G_3 > 0.1$).

- *значимый* элементарный канал (а) формируется только анионами, и (б) имеет радиус, сравнимый с типичным расстоянием катион-анион (для расстояния Li–O берется значение равное 1.8\AA , для расстояния K–O – 2.3\AA).

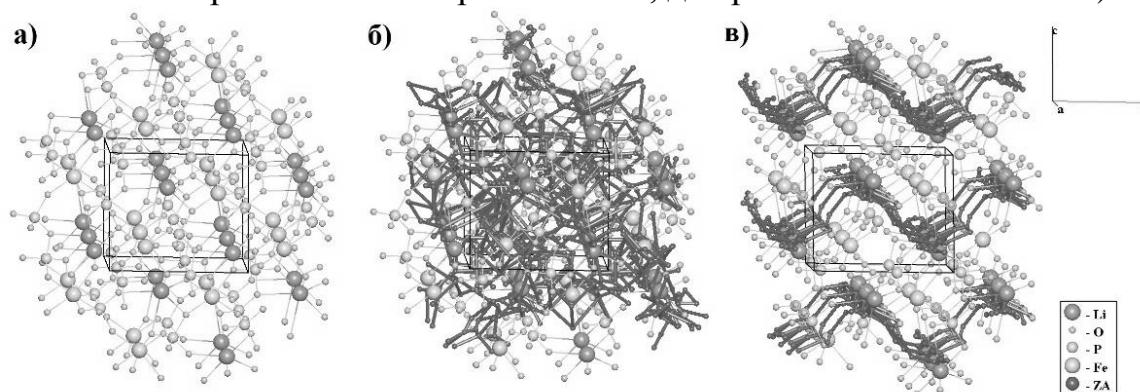


Рис. 6. Определение карты миграции в структуре LiFeP_2O_7 : структура LiFeP_2O_7 (а), сложная сетка (отмечена темно-серым цветом), состоящая из вершин 75 элементарных пустот и линий 156 элементарных каналов (б); упрощенная в соответствии с разработанными критериями сетка пустот и каналов, представляющая собой 2D-карту миграции (слои (110)) (в)

Геометрический подход был применен нами для исследования карт миграции в тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединениях (3130 соединений). В результате проведённого анализа было найдено 381 соединение (263 структурных типа), обладающих системой каналов, доступных для миграции катионов лития. 368 соединений из этой выборки описаны ранее в литературе [3] как твёрдые электролиты. Остальные 13 соединений являются потенциальными твёрдыми электролитами (табл. 1).

Таблица 1

Потенциальные твердые электролиты

№	Формула	Пространственная группа	CC*	Размерность миграционной карты	Диапазон радиусов элементарных пустот R_{sd} , Å	Диапазон радиусов элементарных каналов R_{ad} , Å
1	Li_3AuO_3	$P4_2/mnm$	15113	1D	1.39 – 1.40	1.8 – 1.9
2	Li_3BiO_3	$P\bar{1}$	40245	1D	1.42 – 1.50	1.8 – 2.2
3	$LiReO_4$	$P\bar{1}$	37118	1D	1.32 – 1.64	1.8 – 2.5
4	Li_2TeO_3	$C2/c$	4317	1D	1.37 – 1.44	1.8 – 2.1
5	Li_4TeO_5	$P\bar{1}$	2403	1D	1.33 – 1.40	1.8 – 2.1
6	Li_4UO_5	$I4/m$	20452	1D	1.35 – 1.42	1.8 – 2.2
7	$Li_{0.88}U_3O_8$	$C2mm$	69846	2D	1.40 – 1.52	1.9 – 2.5
8	Li_6UO_6	$R\bar{3}$	48209	3D	1.42 – 1.72	1.9 – 3.1
9	$LiUO_3$	$R\bar{3}m$	22310	3D	1.57 – 1.58	2.0 – 2.7
10	$LiBUO_5$	$P2_1/c$	67114	1D	1.37 – 1.47	1.8 – 2.1
11	$Li_3(Er(NO_3)_5)(NO_3)$	$P2_1/n$	401554	1D	1.37 – 1.44	1.8 – 2.1
12	$LiFe(SeO_3)_2$	$I\bar{4}2d$	75554	1D	1.40 – 1.62	1.9 – 2.5
13	$Li_{10}Si_2PbO_{10}$	$C2/m$	78326	3D	1.37 – 1.46	1.8 – 2.3

Примечание * указан Collection Code структуры в Банке данных неорганических структур БДНС.

Среди калий-кислородсодержащих соединений для исследования карты миграции нами был выбран моноалюминат калия $KAlO_2$ как один из наиболее перспективных твердых электролитов с калий-катионной проводимостью, известных к настоящему времени ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 540°C). Критерии для отбора значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов были установлены на основе анализа карт миграции 42 соединений, имеющих экспериментальные данные о проводимости. При анализе системы пустот и каналов в $KAlO_2$ была получена одномерная карта проводимости.

Первым этапом при топологическом подходе является определение сетки каркаса в структуре. В зависимости от строения и состава исследуемых соединений, необходимо установить атомы и связи, которые будут соответствовать вершинам и рёбрам сетки каркаса. Если трёхпериодическая сетка не может быть построена из валентных связей, то необходимо добавить слабые контакты кислород-кислород в качестве рёбер сетки (рис. 7). На втором этапе осуществляется построение натурального тайлинга и дуальной сетки для каркаса в соответствии

с правилами [10]. На последнем этапе проводится упрощение дуальной сетки путем удаления каналов (ребер дуальной сетки), которые не могут обеспечить транспортировку катионов лития из-за геометрических ограничений (удалялись каналы, имеющие радиус меньше типичного расстояния литий-кислород, т.е. $<1.8\text{\AA}$).

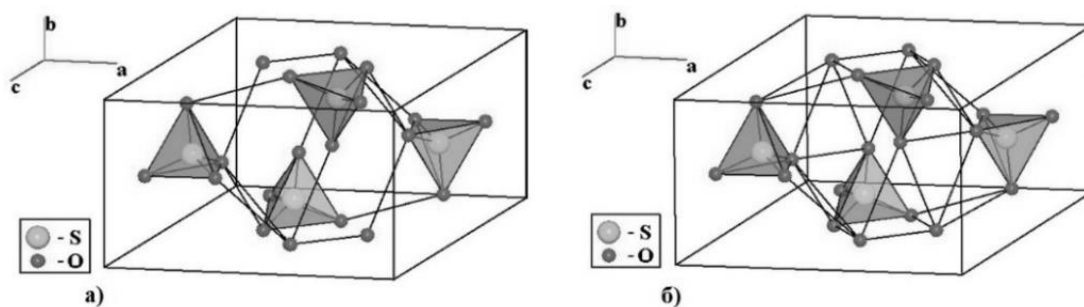


Рис. 7. Сетки в кристаллической структуре $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$ построенные с учетом невалентных контактов $R(\text{O}-\text{O}) \leq 3.2\text{\AA}$ (а) и $R(\text{O}-\text{O}) \leq 3.3\text{\AA}$ (б)

Нами были рассчитаны натуральные тайлинги для 90 кристаллических структур $\text{Li}_a\text{X}_b\text{O}_z$, и установлено, что геометрический и топологический подходы дают одинаковые результаты по оценке размерности системы каналов во всех случаях, кроме двух и в обоих исключениях дуальная сетка имеет более высокую размерность, чем сетка каналов, полученная при использовании метода Вороного-Дирихле. Кроме того, было установлено, что в «плотных» структурах, где метод разбиения Вороного-Дирихле не обнаруживает полостей, доступных для миграции катионов, метод тайлингов также указывает на отсутствие возможных путей проводимости. Для подтверждения этого, была проведена проверка 35 структур, выбранных случайным образом из непроводящих тернарных соединений.

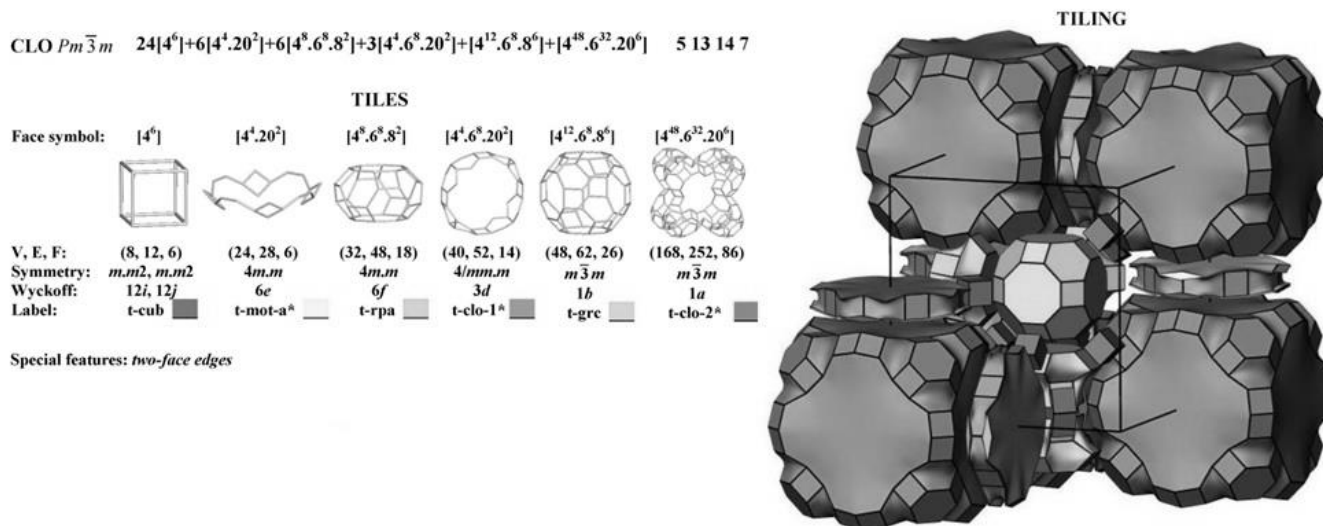


Рис. 8. Пример страницы атласа тайлингов цеолитных каркасов. Приведены данные о натуральном тайлинге, построенном для идеализированной сетки цеолитного каркаса CLO

При исследовании цеолитов с помощью топологического подхода для 225 типов цеолитных структур были определены топологические характеристики сеток и

построены натуральные тайлинги. Подробная кристаллографическая и топологическая информация о натуральных тайлах цеолитов, а также графическое изображение всех натуральных тайлингов, были сведены в атлас тайлингов цеолитных каркасов (рис. 8), который включен в Атлас цеолитных структур, опубликованный на вебсайте Международной цеолитной ассоциации IZA.

В соответствии с разработанными в [11] критериями из 260 гипотетических структур, каркас которых может быть представлен в виде упаковки гексагональных призм нами был проведен отбор 16 гипотетических структур, имеющих топологию каркаса сходную с топологией каркасов природных цеолитов.

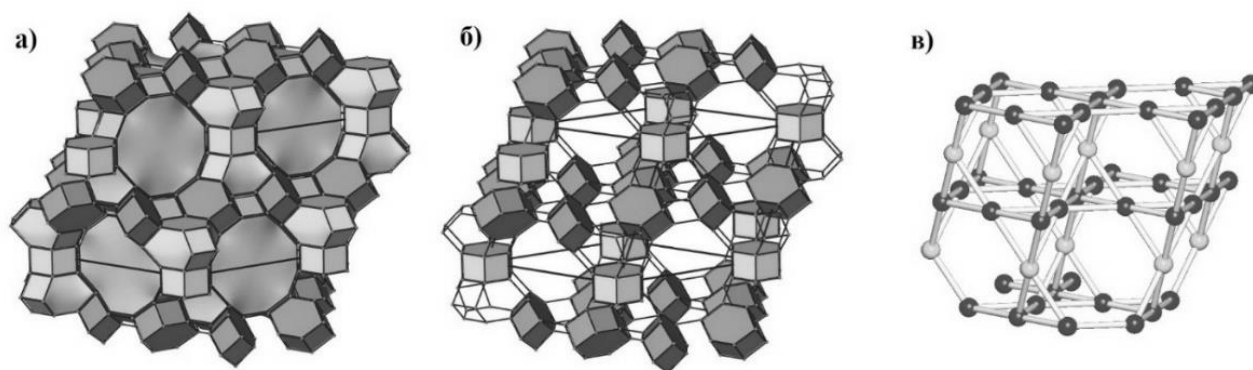


Рис. 9. Тайлинг (а), представление сетки структуры в виде упаковки гексагональных призм (б) и базовая сетка (в) для каркаса гипотетического цеолита 166_4_734588

В **третьей главе** диссертации обсуждаются результаты исследования систем полостей и каналов при помощи разработанных геометрического и топологического подходов.

В *первой части третьей главы* обсуждаются результаты исследования систем полостей и каналов в литий- и калий-кислородсодержащих неорганических соединениях, полученные при помощи геометрического подхода. По результатам исследования установлены следующие важные преимущества геометрического подхода:

- все расчеты в комплексе программ TOPOS проходят достаточно быстро (например, среднее время расчета размерности карт миграции для ~ 2000 соединений составляет несколько минут);
- для работы требуются только первичные кристаллоструктурные данные;
- варьируя критерии отбора значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов, можно проводить отбор из всех экспериментально установленных к настоящему времени соединений, тех, которые необходимы для решения конкретной кристаллохимической задачи.

Построение системы каналов проводимости при помощи геометрического подхода является важным элементом кристаллохимического анализа неорганических соединений, позволяющим не только визуализировать пути перемещения мигрирующих катионов в структуре, но и оценить, наличие каких атомов в структуре препятствует или способствует миграции, определить места локализации катионов. Разработанный алгоритм поиска неорганических соединений, обладающих картой

проводимости, доступной для миграции катиона, допускает варьирование критериев отбора значимых пустот и каналов, что позволяет проводить анализ различных классов неорганических соединений с любой проводящей компонентой.

Проведенное детальное исследование каналов миграции катионов калия для моноалюмината калия KAlO_2 позволило установить, что размер канала 2.3\AA является критическим для движения катионов калия и проводимость в низкотемпературной фазе KAlO_2 осуществляется только в одном независимом направлении (рис. 10). Это согласуется с низкой проводимостью KAlO_2 при комнатной температуре.

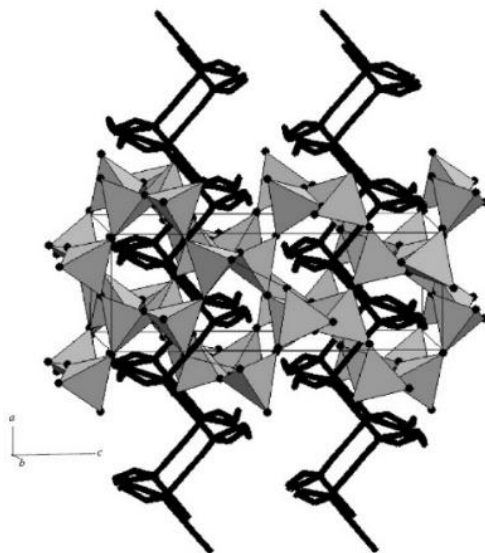


Рис. 10. Карта проводимости низкотемпературной фазы KAlO_2 , черными линиями показаны две цепочки каналов, распространяющиеся вдоль [100]

Пример исследования каналов проводимости в моноалюминате калия подтверждает, что разработанный геометрический подход исследования свободного пространства в неорганических твердых электролитах является универсальным, применимым для исследования каналов миграции в любых катион-проводящих твердых электролитах, а также дает информацию о всех возможных путях перемещения катиона в структуре. На первом этапе проводится определение параметров для отбора (в частности, одним из важных параметров является коэффициент деформации γ) на основе имеющихся литературных данных о проводимости. Затем, полученный параметр применяется для определения карты миграции в отдельных соединениях или группах соединений.

Во второй части третьей главы обсуждаются результаты исследования систем полостей и каналов, полученные при помощи топологического подхода. Был проведен сравнительный анализ геометрического и топологического подходов на примере 105 тернарных кристаллических структур $\text{Li}_a\text{X}_b\text{O}_z$. В качестве примера рассмотрено исследование путей миграции в кристаллической структуре $\gamma\text{-LiIO}_3$, который обладает весьма высокой ионной проводимостью. Экспериментально установлено, что проводимость для данной структуры имеет анизотропный характер, и в структуре имеются каналы, проходящие вдоль направления [001] (рис. 11а). Карта миграции, полученная при помощи геометрического подхода, состоит из цепей [001] (рис. 11б), что согласуется с экспериментальными данными о проводимости. Каркас

в этой структуре формируется IO_6 -октаэдрами, соединёнными через вершины, и валентные связи йод-кислород образуют трехмерную сетку. Для данной сетки был построен натуральный тайлинг состоящий из двух типов тайлов $[8^3]+[8^3.12^2]$. После упрощения (удаляются узкие каналы, имеющие радиус меньше типичного расстояния литий-кислород, т.е. $<1.8 \text{ \AA}$) дуальная сетка становится одномерной и соответствует каналам вдоль направления $[001]$ (рис. 11в). Таким образом, геометрический и топологический подходы дают одинаковый результат об анизотропии проводимости в данной структуре.

На основе результатов исследования систем полостей и каналов в неорганических твердых электролитах при помощи геометрического и топологического подходов, можно заключить следующее:

1. Несмотря на различные алгоритмы, оба метода описывают свободное пространство в структуре и, следовательно, имеют общие черты. В частности, число тайлов, полученных с помощью метода тайлингов, ни в одном из случаев не является больше числа элементарных пустот, полученных с помощью разбиения Вороного-Дирихле. В то же время, полное совпадение миграционных карт, полученных обоими методами происходит достаточно редко (мы нашли семь таких случаев в группе соединений Li_8MO_6 , где $\text{M} = \text{Ce}, \text{Ir}, \text{Pb}, \text{Pr}, \text{Pt}, \text{Sn}, \text{Tb}$).

2. Как правило, топологический подход даёт более простую карту миграции, которую легче интерпретировать, в то время как при помощи геометрического подхода возможно подробное описание изогнутых каналов и определение вероятных позиций локализации подвижных катионов. Так, например, в структуре Li_3PO_4 карта миграции, полученная при помощи геометрического подхода, точно определяет вероятные позиции и пути их миграции катионов лития, в то время как дуальная сетка описывает систему каналов более упрощённо (рис. 12).

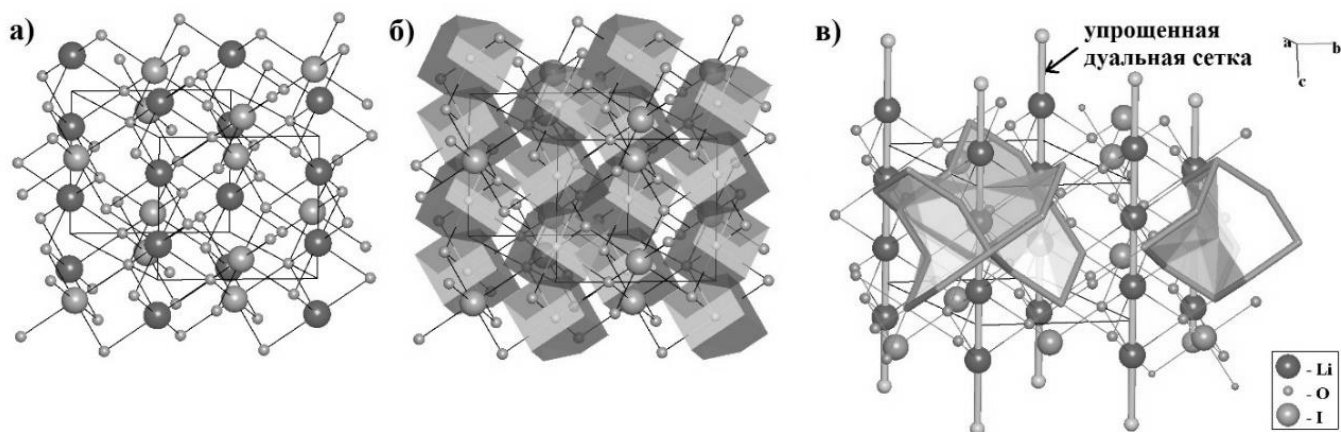


Рис. 11. Исследование путей миграции в $\alpha\text{-LiIO}_3$: Кристаллическая структура иодата лития (а); карта миграции, полученная при помощи геометрического подхода (б), ПВД элементарных пустот обозначены серыми полиэдрами; два тайла $[8^3.12^2]$ и $[8^3]$, являющиеся составной частью натурального тайлинга для сетки из атомов кислорода и иода (в), центры тайлов $[8^3.12^2]$ совпадают с позициями катионов лития

3. В случаях, когда сетка структуры является достаточно сложной, для расчёта тайлинга может потребоваться большое количество времени; более того, для некоторых сеток построение тайлинга вообще невозможно, в то время как метод

разбиения Вороного-Дирихле может быть использован для структур любой сложности. Кроме того, геометрический подход позволяет проводить расчёт пустот для больших групп соединений, и анализировать целые классы неорганических структур в автоматическом режиме.

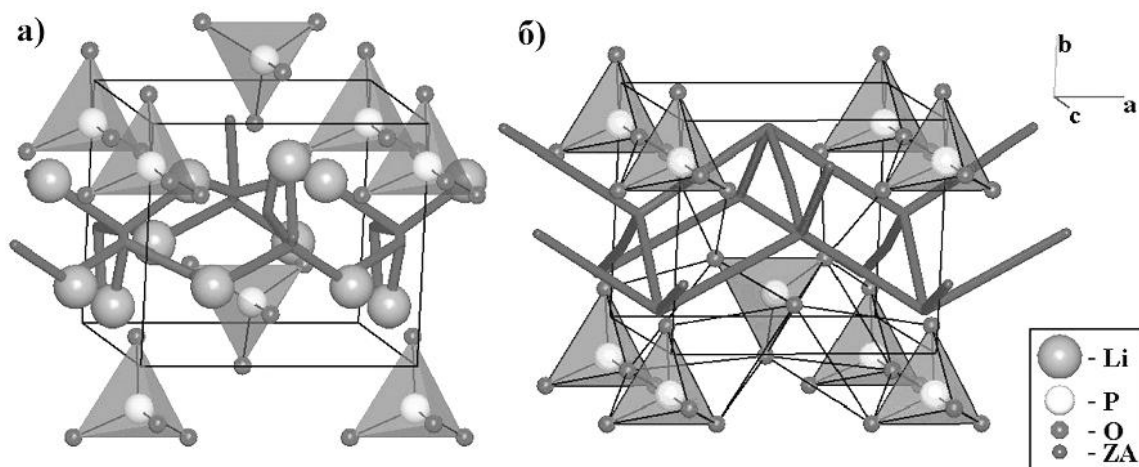


Рис. 12. Структура γ - Li_3PO_4 : миграционная карта, полученная при помощи геометрического подхода (а) и дуальная сетка, построенная для трехпериодичной сетки, состоящей из PO_4 тетраэдров, соединенных невалентными контактами $R(\text{O}-\text{O}) \geq 3.2 \text{ \AA}$ (б)

При помощи топологического подхода были рассчитаны статистические характеристики (рис. 13) и выявлен ряд закономерностей для натуральных тайлингов цеолитов:

- общее число натуральных тайлов равно 974, и они относятся к 369 комбинаторно различным типам;
- общее число геометрически различных типов тайлов составило 536.
- большинство тайлингов цеолитов (48%) построены из двух или трёх комбинаторно различных натуральных тайлов;
- число тайлингов, построенных из одного типа тайла, мало (только десять);
- максимальное количество топологически различных натуральных тайлов для одного цеолитного каркаса равно 16.

Было установлено, что натуральные тайлы чаще всего ограничены 4-членными и 6-членными кольцами. Грани тайлов с нечётным количеством вершин встречаются значительно реже, чем с чётным количеством вершин.

Для 19 наиболее распространенных тайлов (рис. 14), имеющих как минимум в 10 цеолитах, были выявлены следующие особенности:

- данные тайлы имеют от 3 до 6 граней (эта закономерность наблюдается для 13 тайлов);
- тайлы могут быть построены только из 4-х, 5-ти или 6-членных колец (для 15 тайлов);
- тайлы имеют малое количество граней различного типа (16 тайлов сформированы только одним или двумя типами граней);
- тайлы имеют большое количество геометрических форм с различной точечной симметрией (18 тайлов представлены, как минимум, тремя видами точечной симметрии).

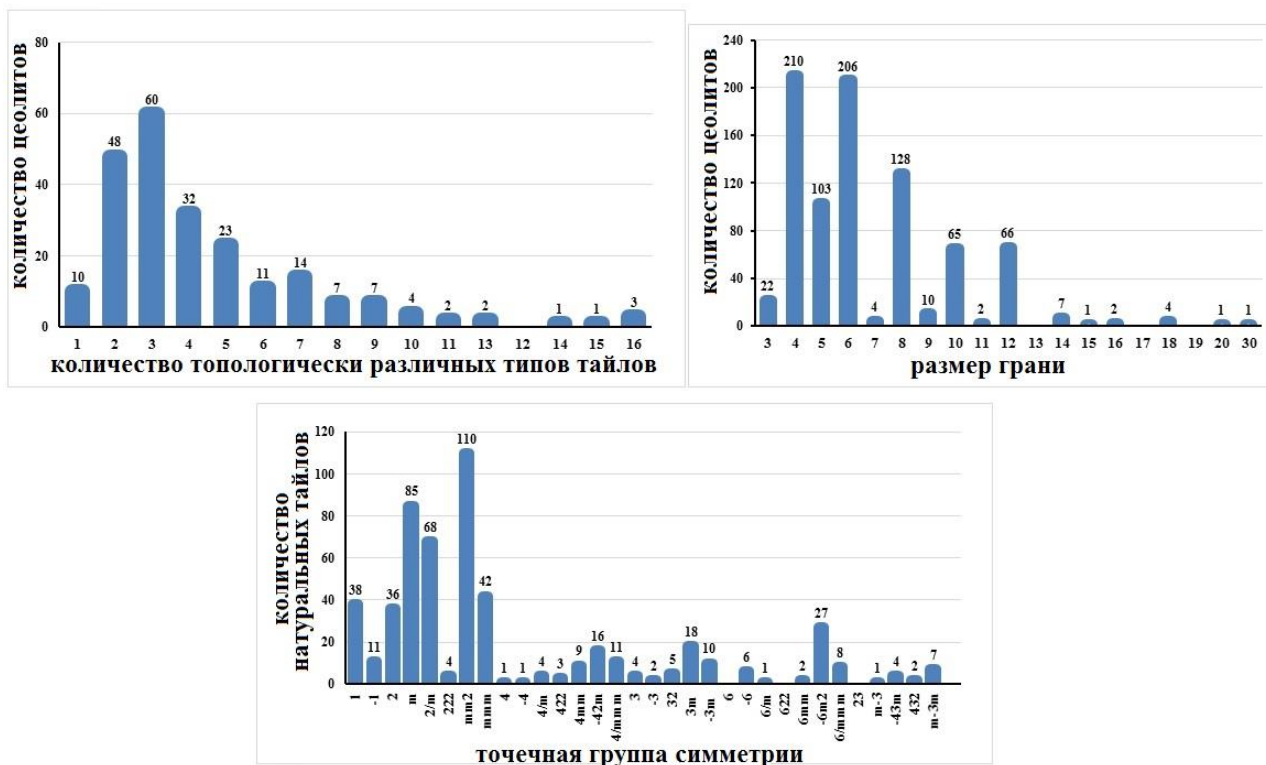


Рис. 13. Статистические данные по натуральным тайлам, полученным для всех изученных 225 сеток цеолитов

Нами установлены натуральные тайлы (251 тайл), являющиеся составной частью натурального тайлинга только для одного цеолита. Данные тайлы характеризуют уникальные полости цеолитов. Так, одна из самых больших цеолитных полостей, описываемая при помощи тайла **t-clo-2**, содержится только в цеолите CLO и является характерной особенностью данного цеолитного каркаса (рис. 15а). Для 156 цеолитов натуральные тайлинги имеют уникальные натуральные тайлы.

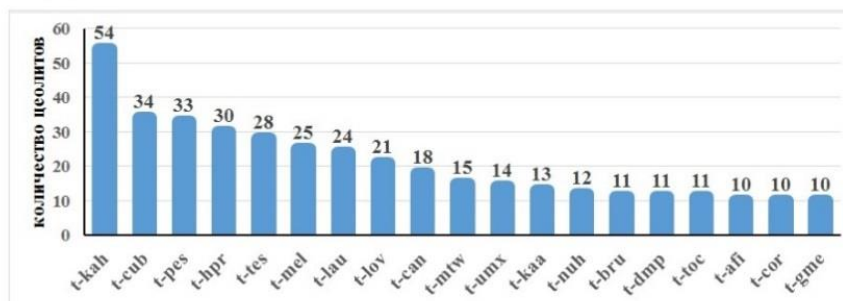
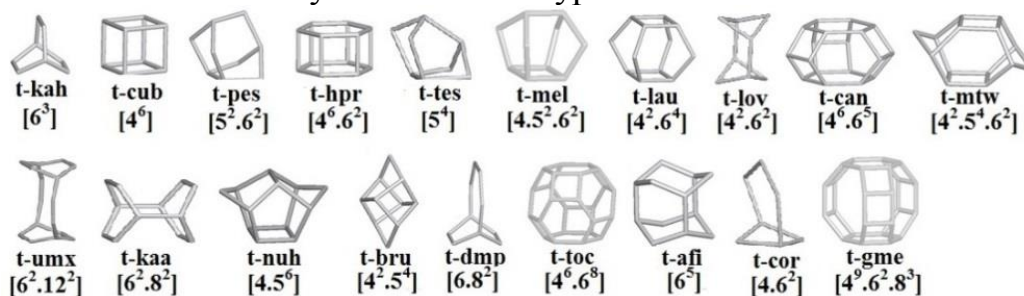


Рис. 14. 19 наиболее распространенных тайлов, являющихся составной частью натурального тайлинга для нескольких цеолитов. Максимальную распространенность имеет тайл **t-kah** - он является частью натурального тайлинга для 54 цеолитов

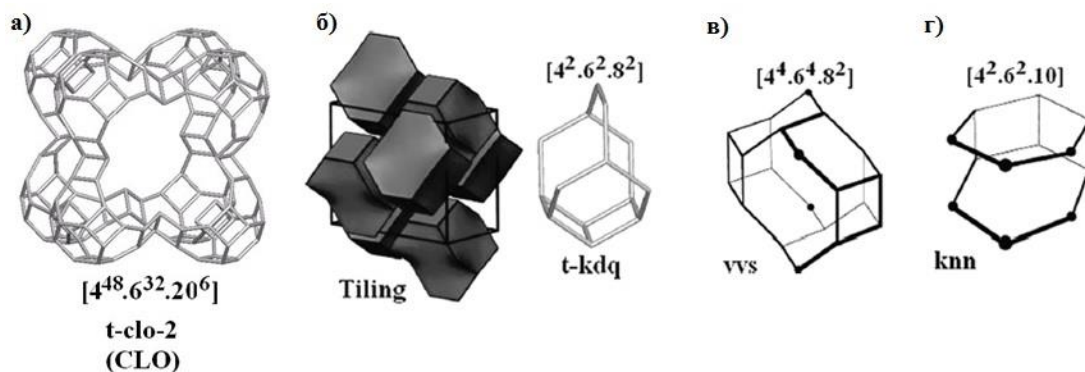


Рис. 15. Наибольший тайл **t-clo-2** (цеолит -CLO) (а), натуральный тайлинг для цеолита ABW, состоящий из NBU - **t-kdq** (б); PBU $vvs = 2t-kdq$ (в); PBU $knn [4^2.6^2.10]$ (г)

Натуральные тайлы были разделены нами на две группы:

1. *Каркас-образующие тайлы*, определяющие топологию тайлинга. В большинстве случаев они больше, чем другие натуральные тайлы в каркасе и имеют большое количество граней, уникальную топологию и высокую симметрию. Физически они соответствуют большим полостям, в которых сходится несколько каналов.

2. *Цементирующие тайлы*, соединяющие тайлы предыдущего типа между собой. Такие тайлы, как правило, небольшие, как по размеру, так и по числу граней, и имеют симметрию ниже, чем каркас-образующие тайлы. Они встречаются в различных цеолитах и могут объединяться с совершенно различными каркас-образующими тайлами. Цементирующие тайлы редко соответствуют реальным полостям структуры, но принимают участие в построении каналов между большими полостями.

Натуральные тайлы - это полиэдрические единицы, из которых как из строительных блоков может быть построен весь каркас цеолита. По аналогии с предыдущими работами, в которых исследуются различные строительные единицы PBU, мы назвали натуральные тайлы - *натуральными строительными единицами* (NBU, Natural Building Units). Были выделены два существенных преимущества NBU в сравнении с PBU:

1. NBU всегда полностью заполняют пространство.
2. NBU рассчитываются в соответствии со строгим алгоритмом, что значительно уменьшает субъективную составляющую исследования.

Был проведен подробный сравнительный анализ единиц PBU, описанных в работах Смита [4], Фишера и Бауэра, и Барлохера с единицами NBU. Установлено, что для 71 цеолита описание каркаса при помощи строительных единиц NBU либо совпадает с описанием каркаса при помощи единиц PBU, либо совокупность NBU цеолита является подмножеством совокупности PBU для этого цеолита. В последнем случае возможно два варианта: а) единица PBU является суммой NBU; б) PBU содержит слабые кольца. Например, для каркаса цеолита ABW построен натуральный тайлинг, который является изоэдрическим (все строительные единицы принадлежат одному топологическому типу), и состоит из NBU **t-kdq** (рис. 15б). Такая же единица PBU (*kdq*) была найдена Смитом [4] и Фишером и Бауэром, но

в обеих работах упомянута еще одна единица PBU – vvs , которая является суммой двух $t-kdq$: $vvs = 2t-kdq$ (рис. 15в). Более того, Смит указывает, что в каркасе ABW имеется PBU knn [4².6².10], которая имеет слабое 10-членное кольцо (рис. 15г).

Сравнение натуральных строительных единиц NBU с полиэдрическими строительными единицами PBU позволяет сделать следующие выводы:

1. NBU всегда полностью заполняют кристаллическое пространство, в отличие от PBU, которые зачастую являются структурными фрагментами, описывающими отдельные полости и каналы, но не всю структуру в целом.

2. NBU рассчитываются в автоматическом режиме, что значительно уменьшает субъективную составляющую исследования. Описание цеолитных каркасов при помощи PBU, является сложной работой, выполняемой без использования автоматических расчетов.

3. Для синтезируемых новых цеолитных каркасов, при помощи модели NBU, нами составляются данные о всех имеющихся в структурах полостях и каналах и результаты публикуются в Атласе цеолитных структур. Описание цеолитных каркасов при помощи PBU имеется только для 50-60% цеолитов.

4. Исследование цеолитных каркасов при помощи модели NBU позволило разработать гипотезу о сборке цеолитных каркасов из натуральных тайлов [10], дающую возможность дизайна структур для синтеза новых цеолитов.

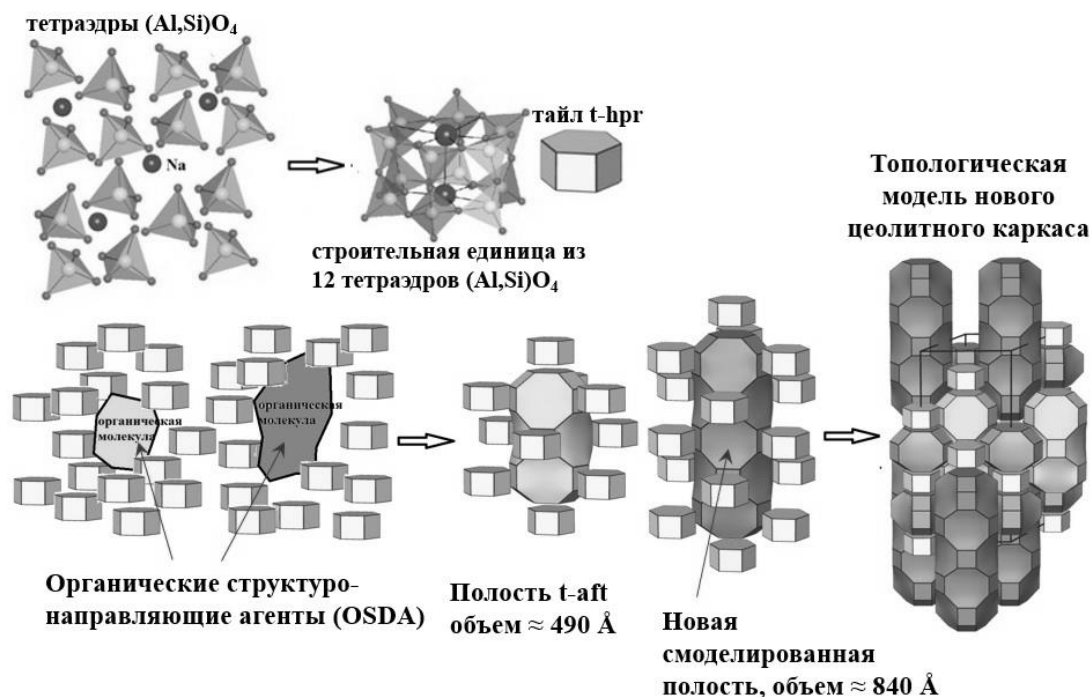


Рис. 16. Схема сборки гипотетического цеолитного каркаса: формирование тайлов **t-hpr** (сверху), формирование больших пустот – тайла **t-aft** и тайла [4²¹.6².8¹⁵] (внизу), тайлинг для цеолитного каркаса (справа)

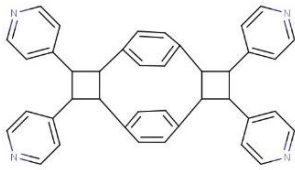
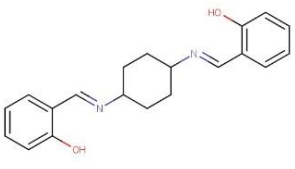
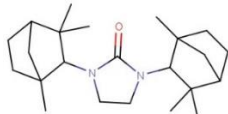
На основе установленных в [11] закономерностей и выведенных из них критериев дизайна, было отобрано 16 гипотетических каркасов, являющихся наиболее перспективными для синтеза новых цеолитов. Отметим, что один из 16

найденных гипотетических каркасов (код 166_3_6775) соответствует синтезированному недавно (2013 г. [12]) цеолиту SFW.

Упрощенная схема дизайна одного из предложенных нами каркасов выглядит следующим образом (рис. 16): катионы натрия, выступая в роли первичных темплатов, координируют вокруг себя 12 тетраэдров (Al,Si)O₄, формируя строительные единицы имеющие топологию натурального тайла **t-hpr**. Далее, образованные строительные единицы группируются вокруг вторичного темплата (органической молекулы соответствующего размера и формы) с образованием двух больших полостей, каркасы которых имеют топологию тайла **t-aft** [4¹⁵.6².8⁹] и не описанного ранее тайла [4²¹.6².8¹⁵]. Нами были найдены несколько молекул (примеры приведены в табл. 2), геометрия которых допускает их использование в качестве вторичных темплатов. Тайлинг, построенный для данной структуры состоит из четырех типов тайлов: 6[4⁶.6²]+4[4⁹.6².8³]+[4¹⁵.6².8⁹]+[4²¹.6².8¹⁵].

Таблица 2

Примеры молекул, размер и форма которых допускает их использование в роли темплатов при дизайне больших полостей модельного цеолита

N	Название молекулы	Структурная формула	Объем, Å ³	Форма полости или пустоты, параметр G ₃
Полость [4²¹.6².8¹⁵]			1020	0.1820
1	4-[4,11,12-трис(пиридин-4-ил)пентацикло[12.2.2.2 ^{6,9} ,0 ^{2,5} ,0 ^{10,13}]икоса-1(16),6,8,14,17,19-гексаен-3-ил]пиридин		713	0.1518
2	2-[(1E)-({4-[(E)-{(2-гидроксифенил)метилден}амино]циклогексил}имино)метил]фенол		670	0.1612
Полость t-aft [4¹⁵.6².8⁹]			580	0.1086
1	1,3-бис({1,3,3-триметилбикакло[2.2.1]гептан-2-ил})имидазолин-2-он		525	0.1057

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методы анализа свободного пространства в кристаллических структурах, основанные на модели разбиения структуры кристалла полиэдрами Вороного-Дирихле (геометрический подход) и на теории тайлингов (топологический подход),

[12] Xie D., McCusker L.B., Baerlocher Ch., Zones S.I., Wan W. Zou X. SSZ 52, a zeolite with an 18-layer aluminosilicate framework structure related to that of the deNO_x catalyst Cu-SSZ-13 // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135(28). N 28. – P. 10519-10524.

модифицированы для исследования неорганических твердых электролитов и микропористых соединений. Показано, что геометрический подход обладает преимуществами при прогнозировании катион-проводящих свойств в неорганических ионных соединениях любого химического состава, позволяя детально описывать траектории движения подвижных катионов. В то же время, топологический подход наиболее эффективен при составлении полных карт полостей и каналов в микропористых неорганических веществах, так как он дает возможность определить все минимальные пустоты в структуре в соответствии со строгим алгоритмом.

2. Впервые при помощи геометрического подхода был проведен расчет систем пустот и каналов для 3130 тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединений. Создана кристаллоструктурная база данных из 381 соединения, геометрия которых допускает свободную миграцию ионов лития. Среди них 368 соединений имеют экспериментальные данные о литий-ионной проводимости, а 13 соединений являются потенциальными твердыми электролитами.

3. При помощи геометрического подхода проведено исследование системы полостей и каналов для низкотемпературной модификации $KAlO_2$. Получена 1D-карта миграции, описывающая пути перемещения катионов калия в моноалюминате при комнатной температуре.

4. С помощью топологического подхода впервые создан атлас тайлингов, содержащий данные о пустотах и каналах для всех известных к настоящему времени 225 цеолитных каркасов. Атлас опубликован в базе данных по цеолитным каркасам Международной цеолитной ассоциации IZA и в настоящее время используется в экспериментальных работах по изучению адсорбционных и ионообменных свойств цеолитов.

5. При помощи модели натуральных строительных единиц (NBU), реализованной в топологическом подходе, установлены следующие закономерности в формировании цеолитных каркасов:

- в структурах цеолитов имеются два типа полостей: каркас-образующие и цементирующие тайлы. Каркас-образующие тайлы определяют топологию тайлинга и соответствуют большим полостям, в которых сходится несколько каналов. Цементирующие тайлы, как правило – небольшие, с симметрией ниже, чем у каркас-образующих тайлов, принимают участие в построении каналов между большими полостями.

- в каркасах цеолитов наиболее часто реализуются 19 типов полостей;

- установлен 251 тип полостей, обеспечивающих уникальность каркаса в 156 цеолитах.

6. С помощью топологического подхода проведен анализ 274611 гипотетических цеолитных каркасов и найдены 16 каркасов, являющихся перспективными для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов, а также указаны органические молекулы, геометрия которых допускает использование их в роли темплатов при дизайне нового цеолита.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Blatov V.A., Pyushin G.D., Blatova O.A., Anurova N.A. (*Kabanova N.A.*), Ivanov-Schits A.K., Dem'yanets L.N. An analysis of migration paths in fast-ion conductors by means of Voronoi-Dirichlet partition // *Acta Crystallogr.* – 2006. – V. B62. – N 6. – P. 1010-1018.
2. Блатов В.А., Илюшин Г.Д., Блатова О.А., Анурова Н.А. (*Кабанова Н.А.*), Иванов-Шиц А.К., Демьянец Л.Н. Анализ путей миграции катионов лития в тернарных кислородсодержащих соединениях $\text{Li}_p\text{X}_q\text{O}_r$ // *Кристаллография.* – 2008. – Т.53, № 6. – С. 930-936.
3. Anurova N.A. (*Kabanova N.A.*), Blatov V.A., Pyushin G.D., Blatova O.A., Ivanov-Schitz A.K., Dem'yanets L.N. Migration maps of Li^+ cations in oxygen-containing compounds // *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – N 39. – P. 2248-2254.
4. Блатов В.А., Илюшин Г.Д., Блатова О.А., Анурова Н.А. (*Кабанова Н.А.*), Иванов-Шиц А.К., Демьянец Л.Н. Анализ путей миграции катионов лития в кислородсодержащих соединениях // *Электрохимия.* – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 445-456.
5. Anurova N.A. (*Kabanova N.A.*), Blatov V.A. Analysis of ion-migration paths in inorganic frameworks by means of tilings and Voronoi-Dirichlet partition: a comparison // *Acta Crystallogr.* – 2009. – B65. – N 4. – P. 426-434.
6. Воронин В.И., Суркова М.Г., Шехтман Г.Ш., Анурова Н.А. (*Кабанова Н.А.*), Блатов В.А. Механизм проводимости в низкотемпературной модификации KAlO_2 // *Неорганические материалы.* – 2010. – Т. 46, № 11. – P. 1360-1367.
7. Anurova N.A. (*Kabanova N.A.*), Blatov V.A., Pyushin G.D., Proserpio D. Natural tilings for zeolite-type frameworks // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – N 22. – P. 10160-10170.
8. Анурова Н.А. (*Кабанова Н.А.*), Илюшин Г.Д., Блатов В.А. Анализ путей миграции катионов в кристаллических структурах при помощи разбиения Вороного-Дирихле // В кн. «Тезисы XVI Международное совещание по кристаллохимии и рентгенографии минералов», Миасс, Тезисы докладов, 2007 – С. 123.
9. Илюшин Г.Д., Анурова Н.А. (*Кабанова Н.А.*), Блатов В.А., Блатова О.А., Иванов-Шиц А.К., Демьянец Л.Н. Компьютерное моделирование каналов ионного транспорта Li^+ в тройных кислородсодержащих соединениях // В кн. «6-я Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов при исследовании материалов РСНЭ-2007», Москва, Тезисы докладов, 2007 – С. 421.
10. Анурова Н.А. (*Кабанова Н.А.*), Блатов В.А., Илюшин Г.Д., Блатова О.А., Иванов-Шитц А.К., Демьянец Л.Н. Анализ путей миграции катионов Li^+ в кислородсодержащих соединениях // В кн. «9-е совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черногоровка, Тезисы докладов, 2008 – С. 98.
11. Кабанова Н.А., Блатов В.А., Пути миграции катионов Li^+ в неорганических каркасах: сравнение топологического и геометрического подходов // В кн. «12-е совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела»», Черногоровка, Тезисы докладов, 2014 – С. 133.
12. Кабанов А.А., Кабанова Н.А. Изучение путей миграции ионов Li^+ в твердом электролите $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ методами *ab-initio* // 4-я международная конференция «Математическая физика и ее применение», Самара, Тезисы докладов, 2014 – С. 188.
13. Kabanova N.A., Blatov V.A., Proserpio D.M., Pyushin G.D. The model of assembling zeolite-type frameworks as a packing of Natural Building Units (NBU) // In book: 6th International FEZA Conference «Porous systems: from novel materials to sustainable solutions», Leipzig, Germany, 2014 – P. 525.
14. Kabanov A.A., Kabanova N.A., Blatov V.A., Saleev V.A. Complex approach to study the migration pathways of cations for fast ion conductors: the DFT-method and geometrical analysis // В кн. «Международная научная конференция «Наука будущего», Санкт-Петербург, Тезисы докладов, 2014 – С. 235.

КАБАНОВА Наталья Александровна

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
СВОБОДНОГО ПРОСТРАНСТВА В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛА
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЦЕОЛИТОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано к печати и в свет 30.06.2015

Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Усл.-печ. л. Уч.-изд. л. 1,31. Тираж 110 экз. Заказ № __

Издательство «Самарский университет»

443011, Самара, ул. Ак. Павлова, 1, тел. (846) 334 54 23

Отпечатано на УОП СамГУ