

ОТЗЫВ официального оппонента

**на диссертационную работу Н. А. Кабановой «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**

Диссертационная работа Натальи Александровны Кабановой посвящена анализу свободного пространства в твердых электролитах и цеолитах на основе модифицированных кристаллохимических методов и программного обеспечения. Анализ проведен на большом массиве кристаллических структур литийсодержащих неорганических соединений (более 3000 соединений) и громадном массиве (более 270000 соединений) структур цеолитов. По результатам анализа Н.А. Кабанова выделила 13 соединений твердых электролитов, являющихся потенциальным суперионными проводниками и 16 каркасов гипотетических цеолитов, перспективных для синтеза новых сорбентов и катализаторов.

Для исследования свободного пространства в кристаллических структурах автор использовал разбиение структуры кристалла двумя методами: геометрический метод с использованием полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) и топологический метод, основанный на применении теории тайлинга, модифицированными для применения к исследуемым объектам. Анализ проводился с использованием комплекса программ TOPOS.

Диссертация состоит из «Введения», в котором определены цель работы и основные защищаемые положения, научная новизна и степень достоверности; трех глав, в которых изложены обзор литературы, введены основные понятия и теоретические принципы, которые лежат в основе использованных методов, описаны используемые программные средства, даны полученные результаты и их обсуждение. Также диссертация содержит 54 рисунка, 6 таблиц и список литературы. Столь большое количество рисунков обусловлено спецификой проведенного исследования и необходимо для визуализации полученных результатов и более ясного их понимания. Кроме того, в приложении к диссертации приведены еще 13 таблиц, в которых полученные результаты представлены в концентрированном виде.

Как говорилось выше, один из объектов исследования составляли литий – кислородсодержащие неорганические соединения, выбранные для поиска среди них

веществ с ионной проводимостью. Всего было исследовано более трех тысяч литий – кислородсодержащих неорганических соединений: 1125 соединений состава типа $Li_aX_bO_z$ и 2005 соединений состава типа $Li_aX_1bX_2cO_z$. Из них было отобрано 381 соединение, геометрия свободного пространства которых, т.е. совокупность каналов и полостей, допускает свободную миграцию ионов лития, что свидетельствует о потенциально возможной ионной проводимости. Показательно, что для 365 из отобранных соединений наличие ионной проводимости имело экспериментальное подтверждение.

Другой объект исследования состоял из 225 существующих цеолитных каркасов и 274611 структур гипотетических цеолитов. По результатам анализа существующих цеолитных каркасов был составлен атлас тайлингов, содержащий все реализованные в них пустоты и каналы; по результатам анализа гипотетических цеолитов были найдены 16 каркасов, наиболее перспективных для синтеза новых цеолитов, а также указаны наиболее подходящие темплаты для их синтеза.

Актуальность работы состоит в том, что предлагаемые методы геометрико-топологического анализа кристаллических структур позволяют с одной стороны, дать более глубокое кристаллохимическое понимание структуры, с другой стороны позволяют *a priori* судить о некоторых физико-химических свойствах исследуемого кристаллического вещества. Например, позволили установить наличие предпосылок для ионной проводимости в твердых электролитах или сделать предположения о селективных возможностях цеолитов.

Практическая значимость работы обусловлена выбором объектов исследования. В последние десятилетия во всем мире идет поиск новых материалов для создания суперионных проводников. Литий-содержащие оксидные соединения обладали наиболее хорошими характеристиками для создания таких материалов, по крайней мере до открытия графенов. С другой стороны, данные о топологии цеолитов необходимы для прогнозирования и понимания их сорбционных и каталитических свойств.

Существующие методы анализа кристаллических структур, например, метод валентных усилий, методы квантово-механического моделирования позволяют получить их разнообразные характеристики, однако недостатком этих методов является большая длительность расчетов, составляющая от нескольких часов до нескольких недель, в зависимости от сложности структуры. Разработанные методы геометрико-топологического анализа структуры кристаллического вещества посредством разбиения кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле или тайлами позволили существенно сократить время проведения такого анализа без потери его достоверности и точности, хотя и они не дают полной характеристики структуры. По оценке автора,

среднее время расчета размерности карт миграции для одной структуры в комплексе программ TOPOS составляло всего несколько минут.

Теоретическая ценность и научная новизна работы состоит в том, что впервые было проведено систематическое исследование систем полостей и каналов в отдельных классах неорганических соединений, а именно всех известных тройных и четверных оксидных соединений лития. На основании теории тайлингов впервые была проведена классификация полостей в структурах всех существующих цеолитов и установлены закономерности в формировании цеолитных каркасов. Дополнительная ценность заключается в том, что положено начало в создании базы данных, содержащей соединения с системой каналов, перспективных для миграции катионов (пока только ионов лития), и другой базы данных, содержащей гипотетические цеолиты с полезными свойствами и перспективными для синтеза каркасами.

Достоверность работы подтверждается как данными независимых экспериментальных исследований ионной электропроводности литиевых неорганических исследований, а также публикациями в известных российских и международных научных журналах из списка ВАК (7 статей) и докладами на международных и российских конференциях (3 российских и одной международной)

В целом работа представляет собой законченное научное исследование по анализу свободного пространства в кристаллических структурах литий- и калий-кислородсодержащих неорганических соединений и цеолитов и выполнена на высоком научном уровне.

Вместе с тем, при чтении работы возник ряд вопросов и замечаний, основные из которых перечислены ниже.

На странице 9 написано « ... ионы, несмотря на тепловые колебания , не могут покинуть узлы решетки»

Правильнее писать не УЗЛЫ РЕШЕТКИ, а свои КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПОЗИЦИИ

На стр. 39. вводится понятие и дается определение элементарной пустоты и её формы. Написано, что «Форму элементарной пустоты определяет ПВД, построенный для центра пустоты с учетом всех атомов структуры и пустот, эквивалентных данной пустоте. Количественной характеристикой формы элементарной пустоты является второй момент инерции ПВД. Мы принимаем, что пустота существенно искажена, если $G_3 > 0.10$. Такая пустота труднодоступна для размещения частиц, даже если она обладает достаточно большим радиусом».

Вопрос -- Легко представить, что ПВД пустоты имеет форму цилиндра. Пусть G_3 будет >0.10 , хотя при этом нельзя считать, что такая пустота НЕ доступна для миграции ионов. Рассматривались ли такие структуры или отбраковывались по критерию G_3 ?

На стр. 40 дается определение радиуса сечения элементарного канала как среднее АРИФМЕТИЧЕСКОЕ от расстояний между центром сечения эл. канала и атомами, формирующими его.

1. Почему выбрано среднее АРИФМЕТИЧЕСКОЕ, а не среднее ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ, как в статье 92.

2. Среднее арифметическое (геометрическое) всегда больше минимального расстояния от центра сечения канала до атомов, формирующих его. В этом сечении не будет ли торможения катионов с радиусом $<$ среднего арифметического, но $>$ минимального расстояния?.

Далее дается определение неосновного канала как канала, чья линия НЕ ПЕРЕСЕКАЕТ СВОЕ СЕЧЕНИЕ.

3. Непонятно, каким образом сечение может не пересекать канал и его линию, т.е.ось?

Стр. 45. Осталось непонятным, каким образом определялся усредненный радиус катионов Li^+ : $R_{sd}=1.34 \text{ \AA}$. По стандартным значениям Полинга и Шеннона $R(Li^+) = 0.6 \text{ \AA}$, $R(O^{2-}) = 1.4 \text{ \AA}$.

Стр. 48. На рис. 22 не указаны направления осей элементарной ячейки.

Стр. 56. По результатам определения карт миграции в 105 литийсодержащих кристаллических структурах $Li_aX_bO_z$ с использованием теории тайлинга автором было установлено, что для двух соединений топологический подход дал 3-х-мерную карту миграции, в отличие от геометрического, который дал 1-мерную карту.

Хотелось бы узнать мнение автора, в чем причина такого расхождения и какой из методов ближе к истине.

Стр. 61. Из текста осталось непонятным, наличие в структуре цеолита катионов разного сорта (что достаточно распространено в цеолитах) всегда приводит к неправильным картам миграции катионов, или случается только в отдельных случаях?

На стр. 62. приведен пример сильной анизотропии проводимости в $LiAlSiO_4$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Интересно, а при комнатной температуре эта анизотропия присутствует? Если НЕТ, то как

это проявляется в картах проводимости? Влияет ли рост температуры на радиус канала и атомов в расчетах?

Все высказанные замечания не затрагивают существа работы **Н.А. Кабановой**, которая по актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, степени обоснованности научных положений, достоверности и значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических по специальности **02.00.01 – неорганическая химия** а ее автор, Наталья Александровна Кабанова заслуживает присуждения ей искомой научной степени.

Автореферат и публикации находятся в полном соответствии с изложенным в диссертации материалом.

Зам. директора ИХС РАН,
д.х.н.



/Лапшин Андрей Евгеньевич/

199034, Санкт-Петербург
наб. Макарова, д.2
тел.: (812) 328-02-22
e-mail andrey.e.lapshin@gmail.com