

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.044.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 24 декабря 2014 г. № 18

О присуждении **Беленькой Ирине Викторовне**, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование строения и фазовых превращений в  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; 0 \leq x \leq 0.1$ ) перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью» по специальности 02.00.21 – «химия твёрдого тела» принята к защите 15 октября 2014 г., протокол № 15 диссертационным советом Д 003.044.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18), созданного Приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 1925-292 от 08.09.2009.

Соискатель Беленькая Ирина Викторовна, 1988 года рождения, в 2011 году окончила магистратуру Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» (НГУ), в 2014 году окончила обучение в очной аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН); работает в должности младшего научного сотрудника в ИХТТМ СО РАН. Диссертация выполнена в Лаборатории химического материаловедения в ИХТТМ СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Немудрый Александр Петрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по научной работе.

Официальные оппоненты:

Зуев Андрей Юрьевич, доктор химических наук, доцент, Институт естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), кафедра физической химии, профессор;

Мороз Элла Михайловна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), лаборатория структурных методов исследования, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) в своем положительном заключении, подписанном Громиловым Сергеем Александровичем, доктором физико-математических наук, профессором, заведующим лабораторией кристаллохимии ИНХ СО РАН, указала, что диссертационная работа Беленькой И.В. является законченным научным исследованием, посвященным рентгенографическому исследованию строения и фазовых превращений в перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью. Решение данной проблемы имеет важное значение, поскольку связано с разработкой наукоемких технологий получения новых фаз, обладающих совокупностью функциональных свойств.

Соискатель имеет 21 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации - 18 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 3, в материалах всероссийских и международных конференций - 15 работ. Общий объем научных публикаций - 66 п.л., авторский вклад – 25 п.л.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. **Belenkaya, I.V.** Investigation of microstructural features of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite / I.V. Belenkaya, S.V. Cherepanova, A.P. Nemudry // J. Solid State Electrochem. – 2012. – V. 16. – P. 2411-2418.
2. **Беленькая, И.В.** Доменная структура сегнетоэластика  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  со смешанной кислород электронной проводимостью / И.В. Беленькая, А.А. Матвиенко, А.П. Немудрый // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 458(3). – С. 291-294.
3. **Беленькая, И.В.** Модификация функциональных свойств перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью, новые подходы и методы их исследования / И.В. Беленькая, М.П. Попов, И.А. Старков, О.А. Савинская, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22(4). – С. 371-381.

На автореферат поступили 7 положительных отзывов. Замечания в отзыве чл.-кор. РАН, д.х.н. Антипова Е.В. и к.х.н. Истомина С.Я. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова): 1) в автореферате отсутствуют сведения о кристаллическом строении новой тетрагональной фазы  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ; 2) не показана связь кристаллических структур тетрагональных фаз  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . В отзыве д.ф.-м.н. Белоусова В.В. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва) высказывается пожелание подтвердить сегнетоэластический фазовый переход и нелинейный характер зависимости деформация-напряжение на монокристаллах. Замечания в отзыве д.х.н. Патракеева М.В. и к.х.н. Леонидова И.А. (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург): 1) на фазовых диаграммах не обозначена область существования тетрагональной фазы; 2) термин “кислородный поток” не может использоваться в качестве характеристики материала; 3) при отжиге при  $900^\circ\text{C}$  предыстория образцов не имеет значения. Замечания в отзыве к.х.н. Демина А.К. и к.х.н. Медведева Д.А. (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург): 1) неудачное обозначение тетрагональной фазы; 2) какая пространственная группа соответствует

тетрагональной фазе перовскита и фазе  $P_2$ ? 3) проводились ли расчеты химического и термического расширения материалов; 4) не представлены транспортные свойства изучаемых материалов. Замечания в отзыве д.х.н. Солодовникова С.Ф. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск): 1) данные структурных исследований не приведены в виде таблиц; 2) не даны детальные структурные характеристики тетрагональной фазы и как изменяются параметры структур при изменении состава образцов; 3) не раскрываются детали классификации сегнетоэластических СКЭП оксидов; 4) упущен из виду симметричный критерий сегнетоэластичности; 5) можно дополнить структурные исследования полученных образцов изучением их электропроводности. В отзыве д.ф.-м.н. Малиновского В.К. (Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск) отмечено использование термина “сегнетоэластичный” вместо “сегнетоэластический”. Отзыв научного сотрудника Международного института новых стеклообразных функциональных материалов (Университет Лехай, Пенсильвания, США) д-ра наук Д. Савицкого не содержал замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием трудов и компетентностью оппонентов в сфере исследований диссертационной работы; широкой известностью ведущей организации своими исследованиями в области синтеза и исследования функциональных материалов.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- разработан научно обоснованный метод допирования нестехиометрических перовскитоподобных оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью высокочargedными сегнетоактивными катионами ниобия и тантала для целенаправленной модификации их функциональных свойств;
- доказана сегнетоэластичная природа фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в перовскитоподобном оксиде  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ ; в ходе

данного перехода в изостехиометрическом режиме обнаружена ранее неописанная в литературе промежуточная тетрагональная фаза;

- установлено влияние композиционного и зарядового беспорядка, создаваемого как допированием высокочарядными катионами  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ , так и изменением кислородной стехиометрии, на сегнетоэластичный фазовый переход «перовскит-браунмиллерит», а также строение низко- и высокотемпературных фаз в нестехиометрических перовскитах  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}; 0 \leq x \leq 0.1$ );

- предложена классификация нестехиометрических оксидов  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}; 0 \leq x \leq 0.1$ ) со смешанной кислород-электронной проводимостью на основании сравнительного анализа структурно-фазового поведения исследуемых оксидов и сегнетоэлектриков.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- доказано, что нестехиометрический перовскит со смешанной кислород-электронной проводимостью на основе  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  является сегнетоэластиком, что открывает новые возможности для более глубокого понимания природы высокой кислородной подвижности таких оксидов;

- применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных физико-химических методов исследования фазовых превращений, структуры и микроструктуры нестехиометрических оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью, в том числе рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, электронная микроскопия высокого разрешения, хронопотенциометрические методики исследования, *in situ* высокотемпературная рентгеновская дифракция, мессбауэровская спектроскопия;

- изучена микроструктура и ее поведение при приложении внешней механической нагрузки с целью установления сегнетоэластичной природы фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ ;

- изложены результаты исследования влияния сегнетоактивных допантов на динамику сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-

браунмиллерит» в изостехиометрическом и изобарическом режимах в оксидах  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}; 0 \leq x \leq 0.1$ );

- раскрыта взаимосвязь между строением высоко- и низкотемпературных фаз нестехиометрических перовскитов  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}; 0 \leq x \leq 0.1$ ) и степенью композиционного беспорядка, обусловленного как допированием высокозарядными катионами  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ , так и вариацией кислородной стехиометрии.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- разработан метод регулирования транспортных свойств перовскитоподобных оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью путем допирования высокозарядными катионами ниобия и тантала;

- определены детальные фазовые диаграммы “ $(3-\delta)$ – $\text{pO}_2$ – $T$ ” для оксидов  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.02; 0.05$ ) со смешанной кислород-электронной проводимостью, что необходимо для практического использования функциональных материалов на основе этих соединений.

Результаты диссертации И.В. Беленькой могут быть рекомендованы к использованию в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Новосибирском государственном университете, а также на научно-производственных предприятиях газодобывающих и перерабатывающих отраслей: ОАО ВНИИУС (г. Казань), ВНИИГАЗ (г. Москва), ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» (г. Новосибирск).

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

