На правах рукописи

Беленькая Ирина Викторовна

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0 \le x \le 0.1$) ПЕРОВСКИТАХ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Немудрый Александр Петрович

Официальные оппоненты: Зуев Андрей Юрьевич,
доктор химических наук, доцент,
профессор ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург

Мороз Элла Михайловна,
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждении науки
Института катализа им.
Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им.
А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится 24 декабря 2014 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: http://www.solid.nsc.ru.

Автореферат разослан «__» ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Шахтшнейдер
Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) являются перспективными материалами для создания кислородпроницаемых мембран, селективных сорбентов, электродных материалов для твердотельных топливных элементов и т. д. [1]. Среди СКЭП перовскитов наиболее высокими транспортными характеристиками, как при высоких, так и при низких температурах, обладают соединения на основе $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) [2]. Возможность использования СКЭП перовскитов в различных технологических процессах вызывает необходимость целенаправленного регулирования их функциональных свойств, в том числе, увеличения стабильности в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода (pO_2) и содержащей CO_2, подавление фазовых превращений («перовскит-браунмиллерит» в SCF и «кубический-гексагональный» перовскит в BSCF), которые разрушают материалы в рабочих условиях и снижают кислородные потоки.

В литературе известно много попыток модифицировать свойства ферритов/кобальтитов стронция $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ путем частичного замещения ионов в A- и B-катионных подрешетках. Так, введение в структуру $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ионов со степенью окисления B^{3+} (Al, Ga, In) и B^{4+} (Ti, Zr) позволяет увеличить стабильность материалов и подавить расширение кристаллической решетки при изменении кислородной стехиометрии, но при этом происходит падение кислородной проводимости в результате взаимодействия ионов допанта с подвижными дефектами [3].

В лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН впервые была предложена новая стратегия по регулированию функциональных свойств СКЭП оксидов путем их допирования высокозарядными катионами B^{5+} (Nb, Ta) и B^{6+} (Mo, W) [4, 5]. Новая стратегия позволила не только увеличить химическую стабильность допированных материалов при пониженном парциальном давлении кислорода и в присутствии углекислого газа, подавить фазовые переходы «перовскит-браунмиллерит» в SCF и «кубический-гексагональный» перовскит в BSCF, но и увеличить значения кислородной проводимости и кислородных потоков. В последнее время допирование SCF и BSCF перовскитов катионами B^{5+} (Nb, Ta) и B^{6+} (Mo, W) стало активно использоваться как российскими, так и зарубежными исследователями [6], однако в литературе отсутствуют систематические данные о влиянии допантов на их функциональные свойства.

На наш взгляд, для более глубокого понимания механизма влияния на функциональные свойства СКЭП оксидов допирования B^{5+} и B^{6+}

катионами необходимо принять во внимание тот факт, что перовскиты со смешанной проводимостью относятся к классу сегнетоэластиков, а Nb/Ta(V) и Mo/W(VI) являются сегнетоактивными катионами. В рамках данного подхода интерес представляет изучение фазового превращения «перовскит–браунмиллерит», которое обладает формальными признаками сегнетоэластичного фазового перехода: изменение точечной группы симметрии и формирование специфичной микроструктуры. Очевидно, что введение в структуру СКЭП оксидов высокозарядных сегнетоактивных катионов может оказать влияние на характер фазовых превращений и микроструктуру допированных материалов и, тем самым, повлиять на их термомеханические и транспортные свойства. Подход к СКЭП оксидам как сегнетоэластикам позволяет воспользоваться моделями и представлениями о динамическом и статическом наноструктурировании, развитыми для родственного класса соединений – сегнетоэлектриков, что открывает новые возможности для более глубокого понимания природы их высокой кислородной подвижности, как при высоких, так и при низких температурах.

Целью данной работы являлось исследование фазовых превращений и строения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0 \leq x \leq 0.1$) перовскитов со смешанной кислород-электронной проводимостью для развития представлений о СКЭП оксидах как о сегнетоэластиках и создания научных основ для целенаправленного регулирования их функциональных свойств путем допирования сегнетоактивными катионами.

В соответствии с этим **решались следующие задачи:**

1. Теоретический анализ и микроскопические исследования доменной структуры в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, а также изучение ее поведения под действием механической нагрузки, с целью установления сегнетоэластичной природы фазового перехода «перовскит-браунмиллерит»;
2. Исследование динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$;
3. Получение фазовых диаграмм для нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$);
4. Изучение влияния композиционного беспорядка, создаваемого путем допирования $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ сегнетоактивными высокозарядными катионами Nb/Ta(V), на динамику сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-браунмиллерит»;
5. Исследование строения высоко- и низкотемпературных фаз в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) в зависимости от концентрации высокозарядных допантов и кислородной стехиометрии.

<u>Научная новизна</u> работы заключается в следующем:

С помощью теоретико-группового анализа и микроструктурных исследований ориентации доменов, а также изучения поведения доменной структуры под действием механической нагрузки, впервые показано, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ оксиде со смешанной кислород-электронной проводимостью является сегнетоэластичным.

Впервые для СКЭП оксида состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ исследована динамика фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в изостехиометрическом режиме. Обнаружено, что фазовый переход протекает с образованием промежуточной тетрагональной фазы T, ранее неизвестной в литературе.

Впервые получены детальные фазовые диаграммы “$3-\delta-pO_2-T$” для соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.02; 0.05), что позволило изучить влияние сегнетоактивных допантов на фазовое превращение «перовскит-браунмиллерит». Показано, что введение зарядового и композиционного беспорядка в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ сопровождается снижением температуры фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» и уменьшением тетрагональных и ромбических искажений в тетрагональной фазе T и в браунмиллерите, соответственно.

С помощью *in situ* Мессбауэровской спектроскопии впервые изучено строение высокотемпературной кубической фазы перовскита в $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm\delta}$. Показано, что в высокотемпературной кубической фазе ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении в соотношении 1:1, что характерно для структуры браунмиллерита. На основании полученных и литературных данных высказана гипотеза о том, что высокотемпературная кубическая фаза перовскита вблизи фазового перехода находится в эргодическом состоянии: состоит из динамических наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита.

Впервые показано, что введение композиционного беспорядка, как при допировании высокозарядными катионами Nb/Ta(V), так и при отклонении кислородной стехиометрии от значения $3-\delta=2.5$, сопровождается формированием 90° наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита в низкотемпературной фазе нестехиометрических СКЭП оксидов состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Nb, Ta; $0\leq x\leq 0.1$).

Впервые проведен сравнительный анализ структурно-фазового поведения СКЭП оксидов с сегнетоэлектрическими релаксорами. По аналогии с сегнетоэлектриками предложена классификация СКЭП сегнетоэластиков: стехиометрический оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.8}O_{2.5}$ может быть отнесен к классическим сегнетоэластикам, в то время как перовскиты с высокой степенью композиционного и зарядового беспорядка ($0.05<x\leq 0.1$

и при значительном отклонении кислородной стехиометрии (3-δ) от 2.5) относятся к “сегнетоэластичным релаксорам”.

Практическая значимость работы:

1. Получены детальные фазовые диаграммы “3-δ – pO_2 – T” для оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.02; 0.05) со смешанной кислород-электронной проводимостью, что необходимо при практическом использовании функциональных материалов на основе этих соединений.
2. Разработаны научные основы стратегии регулирования функциональных свойств СКЭП оксидов путем допирования высокозарядными катионами.
3. Показано, что нестехиометрический СКЭП оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ обладает сегнетоэластичными свойствами, что открывает возможность использования материалов на его основе в новых типах устройств.

На защиту выносятся:

1. Сегнетоэластичный характер фазового превращения «перовскит-браунмиллерит» в нестехиометрическом перовските $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ со смешанной кислород-электронной проводимостью.
2. Результаты исследования динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в СКЭП оксиде $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$.
3. Влияние композиционного и зарядового беспорядка, создаваемого как допированием высокозарядными катионами Nb/Ta(V), так и кислородной нестехиометрией, на фазовый переход «перовскит-браунмиллерит», а также строение низко- и высокотемпературных фаз в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) СКЭП перовскитах.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: 48-ой Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2010); The 12th NYM Meeting “Network Young Membranes” (Lappeenranta, Finland, 2010); 49-ой Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2011); 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Saint-Petersburg, 2011); 18th International Conference on Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 2011); 50-ой Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2012); Международной молодежной конференции “Функциональные материалы в катализе и энергетике” (Новосибирск, 2012); 1-ом Байкальском материаловедческом форуме (Улан-Удэ, 2012); 51-ой Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2013); IV International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Novosibirsk, 2013); Школе-

конференции молодых ученых “Неорганические соединения и функциональные материалы” (Новосибирск, 2013); 11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Porto, Portugal, 2013); 2-ой Всероссийской научной конференции “Методы исследования состава и структуры функциональных материалов” (Новосибирск, 2013); XII International Conference on Nanostructured Materials (Moscow, 2014); 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (Saint-Petersburg, 2014).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории химического материаловедения в рамках плана НИР ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№13-03-00737, №14-03-31240), Интеграционной программы Сибирского отделения РАН (проект №104), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» (№ 24.47), молодежного Лаврентьевского проекта СО РАН.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез исследуемых образцов, аттестация образцов с помощью метода йодометрического титрования, все дифракционные исследования и их обработка, обработка данных электронной микроскопии высокого разрешения, эксперименты по электрохимическому окислению исследуемых образцов и обработка кривых электрохимического окисления. Автор принимал непосредственное участие в обработке мессбауэровских спектров, а также в разработке моделей наноструктурирования, объясняющих дифракционные особенности перовскитов. Автору принадлежит обобщение полученных результатов, выявление закономерностей и формулировка основных выводов. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе, 3 статьи в рецензируемых изданиях и 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 150 страницах и содержит 73 рисунка, 10 таблиц и список литературы из 147 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором, в котором рассматриваются структура перовскитоподобных оксидов, строение, фазовые превращения и транспортные свойства перовскитов на основе ферритов и кобальтитов стронция, фазовые превращения в сегнетоэластиках, сегнетоэлектриках и сегнетоэлектрических релаксорах на основе перовскитоподобных оксидов, а также влияние доменной структуры сегнетоэластиков на функциональные свойства перовскитоподобных оксидов.

Нестехиометрические перовскиты $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью, характеризуются высокими значениями кислородных потоков через кислородпроницаемые мембраны. При этом использование материалов на основе этих соединений в различных технологических процессах ограничено из-за низкой стабильности в CO_2 и при пониженных парциальных давлениях кислорода, а также из-за наличия нежелательных фазовых переходов, негативно сказывающихся на транспортных и механических свойствах СКЭП материалов. Введение высокозарядных допантов (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}) в структуру перовскитов $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ является перспективной стратегией по регулированию функциональных свойств этих материалов, поскольку позволяет повысить химическую и термомеханическую стабильность материалов, а также увеличить значения кислородной проводимости и кислородных потоков. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования в данной области, позволяющие сформулировать научное обоснование стратегии допирования высокозарядными катионами.

Для более глубокого понимания механизма влияния на функциональные свойства СКЭП оксидов допирования B^{5+} и B^{6+} катионами необходимо принять во внимание тот факт, что перовскиты со смешанной проводимостью обладают формальными признаками сегнетоэластиков, а Nb/Ta(V) и Mo/W(VI) являются сегнетоактивными катионами. Обзор литературных данных показывает, что в нестехиометрическом перовските SCF, имеющем рекордно высокие кислородные потоки, происходит фазовый переход из высокотемпературной фазы перовскита в низкотемпературную фазу браунмиллерита с понижением точечной симметрии, что является одним из признаков сегнетоэластичности [7].

Подход к СКЭП оксидам как сегнетоэластикам позволяет воспользоваться моделями и представлениями о динамическом и статическом наноструктурировании (эргодическом и неэргодическом состояниях), размытых фазовых переходах, динамике кристаллической решетки и т.д., развитыми для родственного класса соединений – сегнетоэлектриков. Это открывает новые возможности для более глубокого понимания природы высокой кислородной подвижности в

СКЭП оксидах, как при высоких, так и при низких температурах, а также для целенаправленного модифицирования транспортных и термомеханических свойств практически важных материалов.

Во второй главе описываются методика синтеза и методы исследования нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0 \le x \le 0.1$).

Метод синтеза нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0 \le x \le 0.1$). Исследуемые соединения были синтезированы керамическим методом из соответствующих оксидов и карбонатов металлов. Для изменения кислородной стехиометрии использовали различную термическую обработку образцов: (а) медленное охлаждение в печи на воздухе; (б) отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при 900°C в атмосфере с низким $pO_2 \sim 10^{-4}$ атм в течение 2 ч с последующим быстрым охлаждением образцов до комнатной температуры; (в) отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при 900°C в атмосфере с низким $pO_2 \sim 10^{-7}$ атм в течение 6 ч с последующим быстрым охлаждением образцов до комнатной температуры; (г) отжиг $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.54}$ в проточном реакторе, оснащенном YSZ датчиком кислорода, в потоке He до достижения равновесия с газовой фазой ($pO_2=10^{-5}$ атм) при температурах 900°C, 1000°C, 1050°C.

Содержание кислорода в исследуемых соединениях определяли методом йодометрического титрования и термогравиметрии.

Дифракционные исследования. Для определения фазового состава и исследования структуры нестехиометрических перовскитов состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0<x<0.1$) использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение Cu K_α) с использованием энергодисперсионного детектора Sol-X и высокоскоростного детектора Lynx Eye.

Индицирование и уточнение параметров элементарной ячейки проводили методом наименьших квадратов с использованием программ «Поликристалл» и «TOPAS». Уточнение структуры исследуемых соединений проводили с помощью полнопрофильного анализа по интегральным интенсивностям дифракционных пиков методом Ритвельда с помощью программы «Topas». Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) были определены по формуле Шеррера и по методу Вильямсона-Холла.

In situ высокотемпературные дифракционные эксперименты были выполнены в высокотемпературной камере Anton Paar HTK-1200 на приборе Bruker D8 Advance (CuKα - излучение) в двух режимах: 1) в изостехиометрическом и 2) в изобарическом. В ходе измерений в изостехиометрическом режиме кислородную стехиометрию образцов поддерживали постоянной $3-\delta=2.5$, 2.52, 2.55 для соединений $SrCo_{0.8-}$

$_xFe_{0.2}Nb_xO_{2.5+x}$, где x=0, 0.02, 0.05 соответственно. Для этого, согласно фазовым диаграммам, для каждой температуры в камере НТК-1200 с помощью смесителя газов УФНГС (СоЛо, Новосибирск) создавали необходимое парциальное давление кислорода pO_2. В изобарическом режиме парциальное давление кислорода pO_2~$4.6*10^{-4}$ атм поддерживали постоянным во всем интервале температур. Образцы выдерживали в камере до достижения заданного давления и температуры и отсутствия изменений в положении и интенсивности рефлексов.

Хронопотенциометрические исследования. Электрохимическое окисление образцов было выполнено при анодной поляризации в гальваностатическом режиме в трехэлектродной ячейке с 1М раствором КОН. Рабочий электрод представлял собой нанесенную на платиновую сетку смесь исследуемого вещества (примерно 10-20 мг), ацетиленовой сажи (около 10 масс. %) и тефлона, как связующего элемента (не более 1 масс. %).

Мессбауэровская спектроскопия. Измерения были выполнены на установке NZ-640/2 (ВНР), температуры источника и поглотителя поддерживались одинаковыми (27°С). Значения химического сдвига определяли относительно α-Fe. Процентное содержание железа с различной степенью окисления и координацией рассчитывали из соотношения площадей пиков в спектрах. Исследования с помощью *in situ* высокотемпературной Мессбауэровской спектроскопии были выполнены в температурном диапазоне 27<T<700°С в условиях парциального давления кислорода pO_2~$4.6*10^{-4}$ атм.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Исследование образцов методом ПЭМВР проводили на электронном микроскопе JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 1.4 Å. Полученные микрофотографии были обработаны с помощью программного обеспечения Digital Micrograph(TM) 3.6.5 Software.

Построение фазовых диаграмм “3-δ-T-pO_2”. Фазовые диаграммы $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0, 0.02, 0.05) получены непрерывной регистрацией зависимости кислородной стехиометрии 3-δ от парциального давления кислорода pO_2 в изотермическом режиме в интервале температур 500-900°С. Методика определения и установка подробно описаны в [8].

В третьей главе приведены результаты исследований, направленные на установление сегнетоэластичной природы фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в СКЭП оксиде $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$. С помощью теоретико-группового анализа определены возможные ориентации 6 типов доменов, образование которых возможно в результате фазового перехода из высокотемпературной фазы кубического перовскита (P_1) с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ в низкотемпературную фазу ромбического

браунмиллерита (ВМ) с пр. гр. Icmm в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$. Ориентации доменных состояний (D_i, i=1…6) в фазе браунмиллерита связаны с исходной перовскитной фазой следующими ориентационными соотношениями:

D_1 – $[010]_{ВМ} \parallel [010]_{P1}, [001]_{ВМ} \parallel [101]_{P1}$; D_2 – $[010]_{ВМ} \parallel [010]_{P1}, [001]_{ВМ} \parallel [\bar{1}01]_{P1}$;
D_3 – $[010]_{ВМ} \parallel [\bar{1}00]_{P1}, [001]_{ВМ} \parallel [0\bar{1}1]_{P1}$; D_4– $[010]_{ВМ} \parallel [100]_{P1}, [001]_{ВМ} \parallel [011]_{P1}$;
D_5 - $[010]_{ВМ} \parallel [00\bar{1}]_{P1}, [001]_{ВМ} \parallel [1\bar{1}0]_{P1}$; D_6– $[010]_{ВМ} \parallel [001]_{P1}, [001]_{ВМ} \parallel [110]_{P1}$.

В ходе электронно-микроскопического исследования микроструктуры $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ на микрофотографиях наблюдалась характерная для сегнетоэластиков ламеллярная текстура с шириной полос от 60 до 260 нм (рис. 1). Детальное исследование показало, что ламели являются двойниками со структурой браунмиллерита, при этом направления $<010>_{ВМ}$ и $<101>_{ВМ}$ связаны двойникованием, что согласуется с данными теоретико-группового анализа (рис. 1).

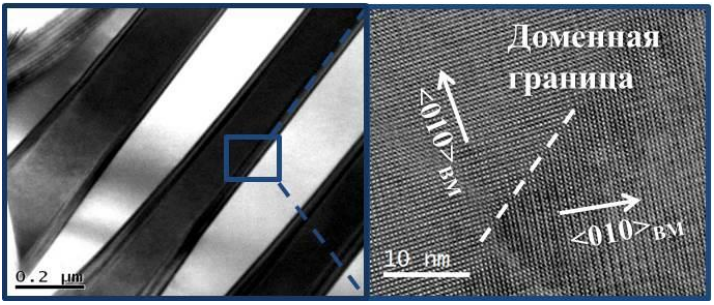

Рис. 1. Микрофотографии, демонстрирующие регулярную ламеллярную текстуру (слева) и двойниковую границу (справа) в браунмиллерите $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$.

Поскольку характерным признаком сегнетоэластиков является переориентация доменов при приложении внешней механической нагрузки, из порошка соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ со структурой браунмиллерита был получен образец в виде цилиндра методом горячего прессования при температуре 500°C в атмосфере аргона с последующим охлаждением под одноосной нагрузкой 50МПа. Рентгенограммы, зарегистрированные со стороны основания и с боковой поверхности полученного цилиндра, представлены на рис. 2. Согласно полученным данным отношение интенсивностей I_{141}/I_{002} при съемке со стороны основания составляет значение 2.21, в то время как с боковой поверхности 5.51. В результате повторного отжига исследуемого цилиндра при 900°C (выше температуры фазового перехода) с последующим охлаждением без нагрузки отношение интенсивностей I_{141}/I_{002} при съемке со стороны основания составило значение 4.42, в то время как с боковой поверхности 4.20. Поскольку исследуемое вещество представляло собой спеченную

керамику, наблюдаемый текстурный эффект может быть обусловлен лишь переориентацией доменов. Полученные данные в совокупности с теоретико-групповым анализом и микроскопическими исследованиями свидетельствуют о том, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ является сегнетоэластичным.

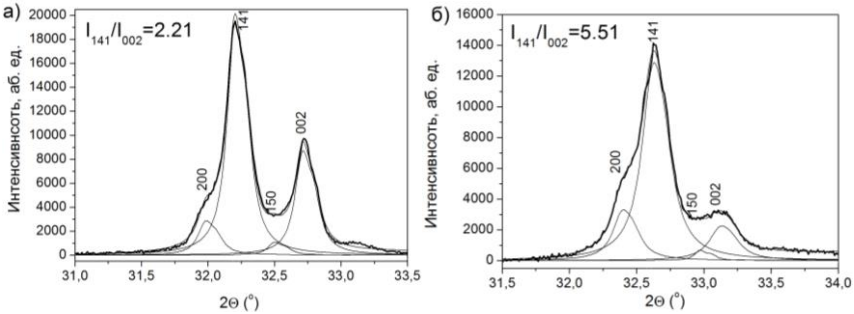

Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм, полученных со стороны основания (а) и с боковой поверхности (б) цилиндра, полученного из порошка $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ со структурой браунмиллерита методом горячего прессования при 500°С с последующим охлаждением в атмосфере аргона под одноосной нагрузкой 50МПа.

Согласно литературным данным, ранее структурные исследования фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в SCF были выполнены либо в изобарическом, либо в изотермическом режимах, что согласно фазовой диаграмме [8], сопровождается существенным изменением кислородной стехиометрии. В данной работе впервые выполнено *in situ* высокотемпературное дифракционное исследование динамики сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» для состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ в изостехиометрическом режиме, т.е. при постоянной кислородной стехиометрии (3-δ=2.5). Показано, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» протекает в два этапа $P_1 \rightarrow T \rightarrow BM$ с образованием промежуточной тетрагональной фазы Т, ранее неизвестной в литературе (рис. 3). На первом этапе происходит локализация кислородных вакансий в каждом втором октаэдрическом слое структуры перовскита, что сопровождается удвоением параметра перовскитной ячейки и формированием новой тетрагональной фазы Т, характеризующейся, по-видимому, динамическим беспорядком в расположении тетраэдрических цепей. На втором этапе осуществляется упорядочение тетраэдрических цепей с образованием структуры браунмиллерита ВМ.

<u>В четвертой главе</u> изучено влияние частичного замещения ионов кобальта в структуре $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb и Ta, создающими зарядовый и композиционный беспорядок в кристаллической решетке, на динамику фазового перехода

«перовскит-браунмиллерит», строение высокотемпературных и низкотемпературных фаз состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; 0≤x≤0.1).

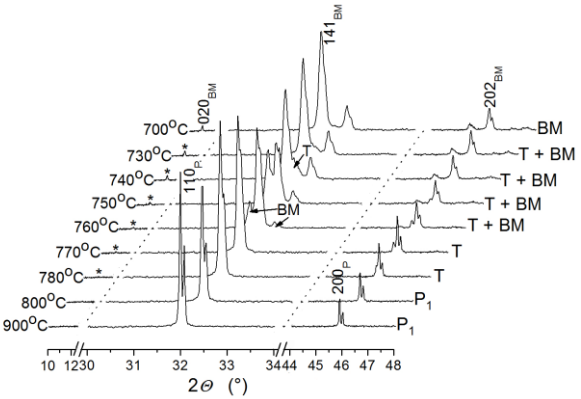

Рис. 3. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм СКЭП оксида $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ при различных температурах в изостехиометрическом режиме.

По методике, описанной в [8], были получены “3-δ – $lgpO_2$ – T” ***фазовые диаграммы*** СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$, где x= 0.02, 0.05 (рис. 4), согласно которым введение высокозарядных ионов в структуру SCF приводит к смещению фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в область более низких температур и pO_2.

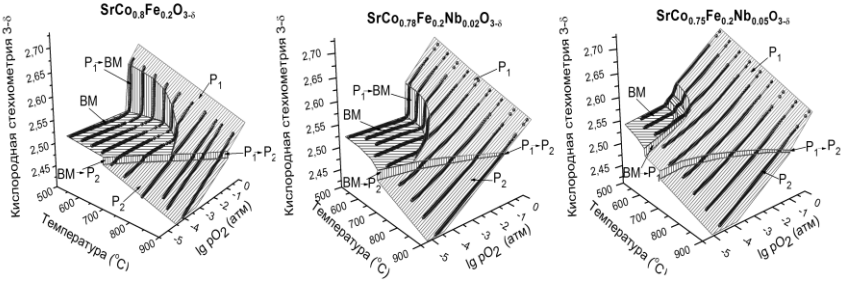

Рис. 4. “3-δ-pO_2-T” фазовые диаграммы для соединений $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [8], $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ и $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$. P_1 и P_2 – фазы кубического перовскита с кислородной стехиометрией 3-δ>2.5 и 3-δ<2.5 соответственно, BM – фаза браунмиллерита с 3-δ≈2.5.

Согласно дифракционным данным, при введении малых концентраций высокозарядных допантов 0<x≤0.05 в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Nb, Ta) фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» осуществляется в два этапа P_1→T→BM с образованием промежуточной тетрагональной фазы T (рис. 5), как и в случае исходного $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$. При этом с

увеличением концентрации высокозарядных допантов Nb/Ta(V) в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ наблюдается снижение температуры фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», снижение тетрагональных и ромбических искажений решётки в фазах Т и ВМ, соответственно, а также уменьшение размеров ОКР в фазе ВМ.

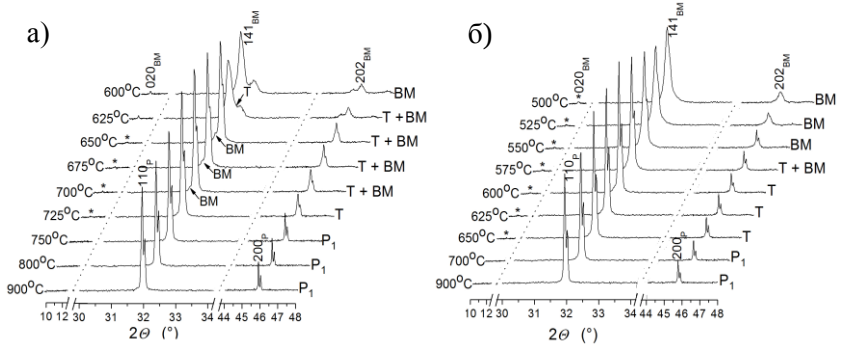

Рис. 5. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм перовскитов $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.52}$ (а) и $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$ (б) при различных температурах в изостехиометрическом режиме.

При концентрации допантов $0.05<x\leq0.1$ в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Nb, Ta) фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» размывается: при низких температурах (<300-400°C) на фоне узких интенсивных рефлексов кубического перовскита возникают дополнительные диффузные максимумы, соответствующие рефлексам фазы ВМ. Это, как будет показано ниже, свидетельствует о том, что фазовое превращение протекает в локальных областях, а не во всем объеме.

Строение низкотемпературных фаз $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Nb, Ta; $0\leq x\leq0.1$) исследовано с помощью рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что низкотемпературная фаза перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Ta, Nb; $0.05<x\leq0.1$) характеризуется специфичными рентгенограммами с узкими интенсивными рефлексами кубического перовскита и слабоинтенсивными диффузными максимумами (рис. 6). Это отражает формирование наноразмерных 90° доменов со структурой браунмиллерита (рис. 7), что подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. Значительное отклонение кислородной стехиометрии от $3-\delta=2.5$ в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Ta, Nb; $0.05<x\leq0.1$) позволяет предположить, что такие соединения попадают в двухфазную область (P_1+ВМ). Распад твердых растворов при понижении температуры сопровождается образованием ВМ доменов в локальных областях перовскитной матрицы. При этом ВМ домены когерентно сочленены между собой и перовскитной матрицей, что приводит к

образованию дальнего порядка в катионной подрешетке с перовскитной субъячейкой и ближнего порядка в кислородной подрешетке со сверхструктурной ВМ ячейкой.

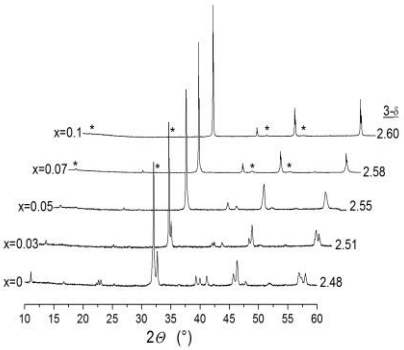

Рис. 6. Рентгенограммы оксидов $SrCo_{0.8-y}Fe_{0.2}Ta_xO_{2.5+x}$, полученных охлаждением от высоких температур в атмосфере с низким pO_2. Символ * относится к диффузным максимумам.

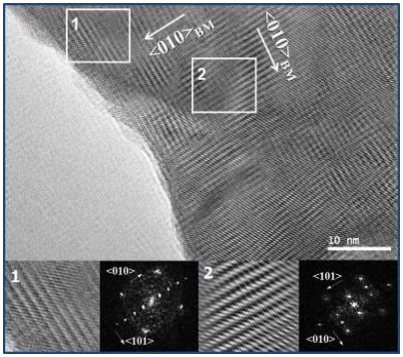

Рис. 7. Данные ПЭМВР и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей для соединения $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$.

В $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Ta, Nb; $0.05<x\leq0.1$) направления $<010>_{ВМ}$ и $<101>_{ВМ}$ связаны двойникованием, как и в исходном $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$. Увеличение концентрации высокозарядных допантов сопровождается снижением ромбических искажений вплоть до их полного исчезновения и уменьшением размеров ВМ доменов (рис. 6).

С помощью *in situ* высокотемпературной мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции изучено ***строение высокотемпературных фаз*** на примере соединения $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm\delta}$. Согласно дифракционным данным при температуре 600°C на рентгенограмме наблюдаются узкие интенсивные рефлексы тетрагональной фазы T, а при 700°C – узкие интенсивные рефлексы кубического перовскита P_1 без каких-либо расщеплений и дополнительных сверхструктурных рефлексов (рис. 8а). При этом данные мессбауэровской спектроскопии показывают, что в фазах T и P_1 ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрических и тетраэдрических позициях в соотношении 1:1 (рис. 8б, T=600°C, 700°C), характерном для браунмиллерита (рис. 8б, T=450°C). На основании полученных данных была высказана гипотеза о том, что высокотемпературные фазы T и P_1 (вблизи фазового перехода) находятся в эргодическом состоянии: содержат динамические наноразмерные домены со структурой браунмиллерита.

Как известно, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность имеют общую природу - деформацию кристаллической решетки. В связи с этим высказано предположение о том, что модели и представления, развитые для сегнетоэлектриков можно использовать для развития представлений о сегнетоэластиках.

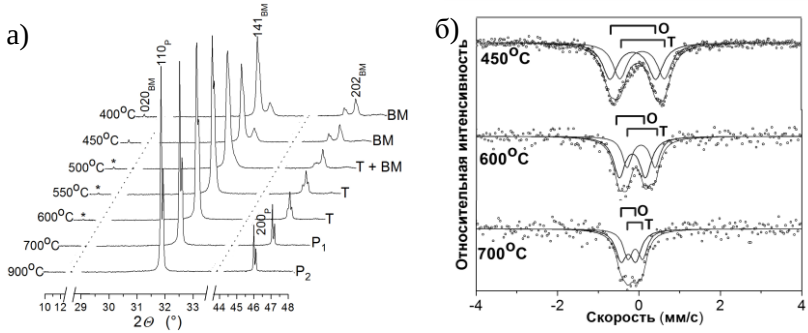

Рис. 8. а) Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм и б) мессбауэровские спектры при pO_2~4.6*10^{-4} атм и различных температурах в перовските $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm\delta}$. О-компонента соответствует ионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении, Т-компонента соответствует Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении.

По аналогии с сегнетоэлектриками и на основании полученных данных: (i) можно полагать, что высокотемпературные фазы находятся в эргодическом состоянии (динамическое наноструктурирование), которое при понижении температуры переходит в статическое наноструктурированное (рис. 7); (ii) СКЭП оксиды $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Ta, Nb; $0<x\leq0.05$) в зависимости от концентрации допантов могут быть отнесены при x=0 к классическим сегнетоэластикам, при $0.05<x\leq0.1$ – к “сегнетоэластичным релаксорам”. Термин “сегнетоэластичный релаксор” в данном случае используется для того, чтобы подчеркнуть сходство микроструктурных особенностей и специфики фазовых переходов для сегнетоэлектрических и сегнетоэластичных материалов, несмотря на различие их электронных свойств.

<u>В пятой главе</u> изучено влияние композиционного и зарядового беспорядка в кристаллической решетке, возникающего при отклонении кислородной стехиометрии от 3-δ~2.5, на структурно-фазовое поведение исходного и допированного ионами Nb^{5+} перовскита SCF. В данном случае композиционный и зарядовый беспорядок в СКЭП оксидах возникает за счет образования катионов со степенью окисления Co^{2+}, $(Co/Fe)^{3+}$ и $(Co/Fe)^{4+}$. ***3-δ>2.5+x.*** На основании фазовых диаграмм (рис. 4) и хронопотенциометрических исследований образцов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ ($0\leq x\leq0.1$) показано, что исследуемые перовскиты с кислородной

стехиометрией 2.5+x<3-δ<2.7+x находятся в двухфазной области. Согласно данным *ex situ* дифракционного исследования продуктов анодного окисления $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.1$) в двухфазной области с увеличением кислородной стехиометрии размеры ОКР фазы ВМ уменьшаются и при достижении ~20-30 нм происходит резкое снижение ромбических искажений в фазе ВМ (рис. 9б). Это сопровождается образованием специфичных дифрактограмм с браунмиллеритными диффузными максимумами на фоне узких перовскитных рефлексов (рис. 9а). Как было показано ранее (рис. 6, 7), такие специфичные рентгенограммы указывают на то, что исследуемые образцы представляют собой микрогетерогенные системы на основе доменов со структурой браунмиллерита, распределенных в перовскитной матрице.

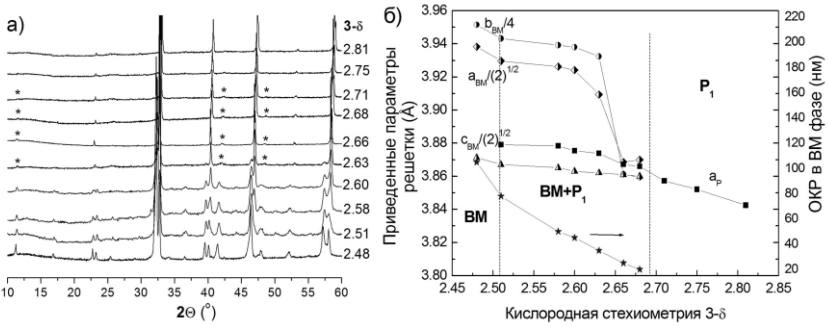

Рис. 9. *Ex situ* дифракционные данные (а), параметры решетки обнаруженных фаз и ОКР в фазе ВМ (б) образцов с различной кислородной стехиометрией 3-δ, полученных в ходе электрохимического окисления $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$.

Микрогетерогенное строение $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.1$) перовскитов подтверждено результатами моделирования теоретических рентгенограмм по формуле Дебая для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ перовскита. В модели слои кубического перовскита $ABO_{3-\delta}$ (3-δ=2.7) размером ~ 80 нм когерентно сращивали со слоями браунмиллерита $A_2B_2O_5$ (3-δ=2.5) размером ~20 нм вдоль направления $[010]_{BM}$. Полученная теоретическая рентгенограмма наноструктурированного $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ имеет хорошее соответствие с экспериментальными дифракционными данными.

Понижение кислородной стехиометрии ***3-δ<2.5+x*** также приводит к формированию специфичных рентгенограмм с двумя типами рефлексов (рис. 10), что указывает на формирование нанодоменов со структурой браунмиллерита, при этом избыточные кислородные вакансии, согласно литературным данным [9], распределены по границам доменов. Наличие браунмиллеритных доменов в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.05$; 3-δ<2.5+x) подтверждается данными Мессбауэровской спектроскопии.

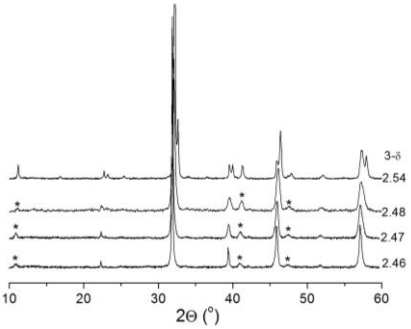

Рис. 10. Рентгенограммы оксидов $SrCo_{0.75}Fe_{0.5}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ (3-δ<2.55) с различной кислородной стехиометрией.

С точки зрения структурно-фазового поведения по аналогии с сегнетоэлектрическими релаксорами СКЭП оксиды $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ с кислородной стехиометрией отличной от 2.5, характеризующиеся наличием в структуре композиционного беспорядка, также могут быть классифицированы как “сегнетоэластичные релаксоры”. По аналогии с сегнетоэлектриками можно полагать, что формирование в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5\pm x}$ наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита при закалке высокотемпературного состояния, отражает наличие эргодического состояния в высокотемпературных фазах P_1 и P_2, что может объяснить высокие транспортные свойства SCF.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что перовскитоподобный оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.8}O_{2.5}$ со смешанной кислород электронной проводимостью является сегнетоэластиком: в результате фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», сопровождающегося изменением точечной симметрии, образуется характерная для сегнетоэластиков регулярная ламеллярная текстура на основе 90° двойников, которые переориентируются под действием механической нагрузки.

2. С помощью *in situ* высокотемпературной дифрактометрии впервые в изостехиометрическом режиме изучена динамика сегнетоэластичных фазовых переходов «перовскит-браунмиллерит» для $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5+x}$ ($0\le x\le 0.05$) СКЭП оксидов. Установлено, что в соединениях с $x\le 0.05$ фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» протекает с образованием промежуточной браунмиллерито-подобной фазы T, характеризующейся динамическим беспорядком в расположении тетраэдрических цепей.

3. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода и высокотемпературной дифрактометрии получены детальные фазовые диаграммы для $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.02 и 0.05) СКЭП оксидов.

4. С помощью *in situ* высокотемпературной Мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции изучено строение высокотемпературной фазы P_1 нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0\le x\le 0.1$). На основании сравнения полученных

данных и данных рентгеновской дифракции высказана гипотеза о том, что высокотемпературная фаза P_1 вблизи температуры фазового перехода образована динамическими нанодоменами с упорядочением кислородных вакансий, характерным для структуры браунмиллерита.

5. Показано, что введение зарядового и композиционного беспорядка в структуру сегнетоэластика $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ путем допирования высокозарядными катионами Nb/Ta(V) сопровождается:

- снижением температуры фазового перехода и уменьшением тетрагональных и ромбических искажений в тетрагональной фазе T и в браунмиллерите, что приводит к постепенному размытию фазового перехода «перовскит-браунмиллерит»;

- постепенным уменьшением размеров доменов, характерных для сегнетоэластичной фазы браунмиллерита, до 3-5 нм.

6. Отклонение кислородной стехиометрии от значения 3-δ=2.5, сопровождающееся образованием разновалентных B-катионов (B=Co/$Fe^{4+/3+}$ и Co^{2+}), приводит к образованию в низкотемпературной фазе нестехиометрических СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита.

7. На основании сравнения структурно-фазового поведения сегнетоэлектрических релаксоров и нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Ta, Nb; $0<x<0.1$) с композиционным беспорядком предложена классификация сегнетоэластичных СКЭП оксидов; стехиометрический оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.8}O_{2.5}$ может быть отнесен к классическим сегнетоэластикам, в то время как оксиды $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta) с высокой концентрацией допантов ($0.05<x\leq0.1$) и при значительном отклонении содержания кислорода от стехиометрического состава 3-δ= 2.5 могут быть отнесены к “сегнетоэластичным релаксорам”.

Список цитируемой литературы

1. Pena, M.A. Chemical structure and performance of perovskite oxides / M.A. Pena, J.L.G. Fierro // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – P. 1981-2017.
2. Sunarso, J. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin // J. Membr. Sci. – 2008. – V. 320. – P. 13-41.
3. Chen, W. Effect of Zr^{4+} doping on the oxygen stoichiometry and phase stability of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen separation membrane / W. Chen, Y.B. Zuo, C.S. Chen, A.J.A. Winnubst // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 971–975.
4. Savinskaya, O.A. Synthesis and properties of $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) perovskites / O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, N.Z. Lyakhov // Inorg. Mater. – 2007. – V. 43. – P. 1350-1360.

5. Кожемяченко, А.С. Исследование функциональных свойств перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-z}$ / А.С. Кожемяченко, А.П. Немудрый // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т.18. – С. 741-747.
6. Chen, W. Ta-doped $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes: Phase stability and oxygen permeation in CO_2 atmosphere / W. Chen, C. Chen, L. Winnbust // Solid State Ionics. – 2011. – V. 196. – P. 30-33.
7. Гриднев, С.А. Сегнетоэластики – новый класс кристаллических твердых тел / С.А. Гриднев // Соросовский образовательный журнал. – 2006. – Т. 6. – № 8. – С. 100-107.
8. Starkov, I.A. Oxygen release technique as a method for the determination of “δ – pO_2 – T” diagrams for MIEC oxides / I.A. Starkov, S.F. Bychkov, A.A. Matvienko, A.P. Nemudry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 5527-5535.
9. Ito, Y. Atomic Resolution analysis of the defect chemistry and microdomain structure of brownmillerite-type strontium cobaltite / Y. Ito, R. Klie, N.D. Browning // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85 (4). – P. 969-976.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Belenkaya, I.V. Investigation of microstructural features of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 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 $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ 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.

Тезисы докладов:

1. Веснина (Беленькая), И.В. Структурные исследования феррита стронция, допированного свинцом / И.В. Веснина (Беленькая), А.П. Немудрый // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. XLVIII Межд. научн. студ. конф. 10-14 апреля 2010. – Новосибирск, 2010. – С. 273.

2. Vesnina (Belenkaya), I.V. Structural investigations of membrane materials based on nonstoichiometric perovskite $Sr_{1-x}Pb_xFeO_{3-z}$ / I.V. Vesnina (Belenkaya), A.P. Nemudry // Network Young Membrains 12 (Lappeenranta, Finland, 7-9 June 2010): proceedings. – Lappeenranta, 2010. – P. 116-117.
3. Беленькая, И.В. Структурные исследования кобальтита стронция, допированного железом / И.В. Беленькая, А.П. Немудрый // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. XLIX Межд. научн. студ. конф. 16-20 апреля 2011. – Новосибирск, 2011. – С. 292.
4. Belenkaya, I.V. Structural investigations of membrane materials based on nonstoichiometric perovskite $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ / I.V. Belenkaya, A.P. Nemudry // Abstracts 10th Int. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors (Saint-Petersburg, Russia, 20-24 June 2011). – Saint-Petersburg, 2011. – P. 174-175.
5. Belenkaya, I. Structural investigation of mixed conducting $Sr_{1-x}Pb_xFeO_{3-z}$ membrane materials / I. Belenkaya, A. Nemudry // Abstracts 18 Int. Conf. Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 3-8 July 2011). – Warsaw, 2011. – P. 457.
6. Беленькая, И.В. Исследования микроструктурных особенностей $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ перовскита / И.В. Беленькая, А.П. Немудрый // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. 50-й Межд. научн. студ. конф. 13-19 апреля 2012. – Новосибирск, 2012. – С. 165.
7. Беленькая, И.В. Исследования микроструктурных особенностей $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ перовскита и его производных / И.В. Беленькая, А.П. Немудрый // Тезисы докл. Всероссийской научн. конф. (с международным участием) “Байкальский материаловедческий форум” (Улан-Удэ, 9-13 июля 2012). – Улан-Удэ, 2012. – С.18.
8. Беленькая, И.В. Исследования микроструктурных особенностей $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ перовскита и его производных в зависимости от кислородной нестехиометрии / И.В. Беленькая, А.П. Немудрый // Тезисы докл. Международной молодежной конф. “Функциональные материалы в катализе и энергетике” (Новосибирск, 25-29 июля 2012). – Новосибирск, 2012. – С. 16-19.
9. Беленькая, И.В. Структурные и микроструктурные исследования нестехиометрических перовскитов с кислород-сорбционными свойствами / И.В. Беленькая, А.П. Немудрый // Студент и научно-

технический прогресс: тез. докл. 51-й Межд. научн. студ. конф. 12-18 апреля 2013. – Новосибирск, 2013. – С. 138.

10. Belenkaya, I.V. Structure and microstructure investigations of ceramic membrane materials $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) prepared by mechanochemical technologies / I.V. Belenkaya, A.P. Nemudry // Abstracts IV Int. Conf. “Fundamental Basis of Mechanochemical Technologies” (Novosibirsk, 25-28 June 2013). – Novosibirsk, 2013. – P. 108.
11. Belenkaya, I. Characterization of structure and microstructure of ceramic membrane materials $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; 0≤x0.1) / I. Belenkaya, A. Nemudry // Abstracts 11 Int. Conf. “Catalysis in Membrane Reactors” (Porto, Portugal, 7-11 July 2013). – Porto, 2013. – P. 186.
12. Беленькая, И.В. Микроструктура нестехиометрического перовскита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в зависимости от кислородной нестехиометрии / И.В. Беленькая, А.П. Немудрый // Тезисы докл. школы-конф. “Неорганические соединение и функциональные материалы”. (Новосибирск, 30 сентября – 4 октября 2013). – Новосибирск, 2013. – С. 51.
13. Беленькая, И.В. Изучение высокотемпературного строения кислород-дефицитных перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) / И.В. Беленькая, А.П. Немудрый // Тезисы докл. 2-ой всероссийской научн. конф. “Методы исследования состава и структуры функциональных материалов” (Новосибирск, 21 – 25 октября 2013). – Новосибирск, 2013. – С.187-188.
14. Belenkaya, I.V. Nanostructuring effects in perovskite-related MIEC oxides based on $Sr(Co,Fe)O_{3-\delta}$ / I.V. Belenkaya, A.P. Nemudry // Abstracts XII Int. Conf. Nanostructured Materials (Moscow, Russia, 13-18 July 2014). – Moscow, 2014. – P. 389.
15. Belenkaya, I.V. Nanostructuring of MIEC oxides $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) with high oxygen transport properties / I.V. Belenkaya, A.A. Matvienko, A.P. Nemudry // Abstracts 18 Int. Symp. Reactivity of Solids (Saint-Petersburg, Russia, 9-13 June 2014). – Saint-Petersburg, 2014. – P. 169-170.