

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию И.В.Беленькой

“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”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Исследования структуры и свойств нестехиометрических перовскитоподобных материалов, обладающих смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП-оксидов), актуальны, поскольку они широко используются в качестве селективных сорбентов, электродных материалов для твердотельных топливных элементов, кислород-проницаемых мембран для сепарации кислорода из воздуха, парциального окисления углеводородов и т.д. Для успешного применения в различных технологических процессах материалы на основе СКЭП-оксидов должны отвечать ряду требований: иметь высокую термодинамическую стабильность в широком диапазоне температур и давлений кислорода, механическую прочность, устойчивость в различных газовых средах, таких, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и т. д. Эти требования заставляют исследователей искать способы синтеза новых материалов либо целенаправленно модифицировать известные, глубоко и всесторонне изучать их физико-химические свойства.

Одним из способов модифицирования физико-химических свойств твердых тел является допирование, в частности, изоморфное замещение структурообразующих ионов в кристаллической решетке. В особенности это относится к перовскитам, структура которых разнообразно реагирует на замещение ее ионов, что приводит к широкой вариации физических и химических свойств.

Диссертационная работа И.В. Беленькой посвящена развитию новой стратегии по регулированию функциональных свойств СКЭП-оксидов путем их допирования **высокозарядными сегнетоактивными катионами**. Этот способ впервые был предложен в лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН и успешно развивается в последнее время в России и за рубежом. Для более глубокого понимания механизма влияния такого допирования на свойства СКЭП-оксидов было предложено учитывать тот факт, что некоторые СКЭП-перовскиты могут относиться к классу сегнетоэластиков, а Nb/Ta(V) и Mo/W(VI) являются сегнетоактивными катионами. Такой подход к нестехиометрическим СКЭП-оксидам, с одной стороны, позволяет пользоваться моделями и представлениями о динамическом и статическом наноструктурировании, как это делают для сегнетоэластиков, с другой - применять представления о размытых фазовых

переходах, динамике кристаллической решетки, развитые для сегнетоэлектриков. Это открывает новые возможности для более глубокого понимания природы высокой кислородной подвижности в рассматриваемых в работе СКЭП-оксидов.

Для развития представлений о СКЭП-оксидах как о сегнетоэластиках в диссертационной работе в качестве объекта исследования автор выбрала стронциевый кобальтит, допированный железом (SCF-оксид) состава  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , обладающий рекордно высокими кислородными потоками через газоплотные мембраны. В этом оксиде происходит фазовый переход из высокотемпературной фазы перовскита в низко температурную - браунмиллерита с понижением точечной симметрии, что является одним из признаков сегнетоэластичности. К другому характерному признаку сегнетоэластиков относится переориентация образующихся доменов под действием внешнего механического напряжения, поэтому в работе рассматривается поведение этого материала под действием механической нагрузки. Ранее при использовании широкого замещения катионов в структуре  $\text{ABO}_3$  ( $A=\text{Ca,La}$ ) и  $B=\text{Al,Nb,Ta,Mo,W}$ ) в лаборатории были синтезированы новые перовскитоподобные материалы на основе кобальтитов и ферритов стронция. Было показано, что допирование высоко-зарядовыми катионами приводит к наноструктурированию оксидов с образованием локальных упорядоченных областей и насыщенных дефектами доменных, двойниковых, антифазных границ (каналов ускоренной диффузии), обеспечивающих кислородный транспорт с пониженной энергией активации. Полученные материалы оказались перспективными для получения мембран для сепарации кислорода из воздуха и парциального окисления углеводородов в каталитических мембранных реакторах.

Целью данной работы было получить экспериментальный материал по фазовым превращениям и строению фаз SCF-оксидов, допированных пентавалентными катионами ниобия и тантала. Такие знания необходимы для развития представлений о работе СКЭП - оксидов и целенаправленного регулирования их функциональных свойств.

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.

**В первой главе** приведен литературный обзор, слишком обширный для кандидатской диссертации (57 страниц текста и 28 рисунков). В нем большое место уделено представлениям о структуре перовскитоподобных оксидов с общей формулой  $\text{ABO}_3$ . Приведены способы описания этих структур (в виде полиэдров либо упаковки слоев  $\text{AO}_3$  с различным чередованием и типом вакансий). Рассмотрены малые структурные искажения и причины их возникновения, приводящие к понижению

симметрии и образованию тетрагональных, гексагональных, ромбических, моноклинных фаз, а также причины, по которым происходит отклонение от кислородной стехиометрии и образование кислород-дефицитных структур. Структурный тип браунмиллерита (БМ)  $ABO_{2.5}$ , при котором достигается максимальное отклонение от стехиометрии, рассмотрен с двух позиций: с точки зрения упаковки полиэдров (чередующихся  $BO_6$ -октаэдров и  $BO_4$ -тетраэдров вдоль направления  $[010]$  кубического перовскита) и с точки зрения плотнейшей упаковки слоев  $AO_3$  с вакансиями (кислородные вакансии упорядочиваются в ряды вдоль направления  $[101]$  и образуют вакансионные каналы). Указано, что особенностью структуры браунмиллерита является формирование тетраэдрических цепей с различной конфигурацией, обусловленное смещением В-катионов и оксид ионов из их идеальных позиций в кубической перовскитной структуре. Различное упорядочение тетраэдрических цепей приводит к разным пространственным группам симметрии с определенной ориентацией этих цепей.

Отдельно рассмотрено строение и свойства недопированных перовскитов на основе ферритов и кобальтитов стронция и смешанных нестехиометрических перовскитов с формулой  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ . Этот состав оптимальный, т.к. в нем сохраняются высокие транспортные свойства по кислороду и не образуется гексагональная фаза, как это происходит в кобальтите стронция, теряющем из-за этого фазового перехода термическую устойчивость.

В литературном обзоре рассмотрена специфика переходов реконструктивных, дисторсионных и переходов типа порядок-беспорядок в сегнетоэлектриках. Переходы классифицированы с точки зрения изменения симметрии пространственной группы на ферроичные (в них изменяется точечная симметрия) и неферроичные, в которых изменяется только трансляционная симметрия, а симметрия точечной группы сохраняется. В свою очередь, по типу фазовых переходов среди ферроиков находятся сегнетоэлектрики и сегнетоэластики. Среди сегнетоэлектриков выделяют классические сегнетоэлектрики и сегнетоэлектрические релаксоры. Основным отличием сегнетоэлектрических релаксоров является значительное уширение/размытие максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости в точке Кюри и возникновение его частотной зависимости. Что касается структуры, то отличительной чертой сегнетоэлектрических релаксоров является отсутствие спонтанного фазового перехода в упорядоченное состояние с дальним порядком и макроскопической поляризацией. Эти рассуждения были необходимы автору, поскольку в диссертации проводятся аналогии по свойствам сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков, в частности,

СКЭП-оксидов, с точки зрения типов фазовых переходов и образующихся доменных образований.

В конце литературного обзора приведено заключение, сформулированы цель, задачи работы, мотивирован выбор объектов исследования.

**Во второй главе** диссертационной работы изложены способы получения исследованных перовскитов и методы их изучения. Содержание кислорода в исследуемых соединениях определяли методом йодометрического титрования, имеющим высокую степень чувствительности. Данные по объемному электрохимическому окислению образцов (количеству интеркалированного кислорода в оксидную матрицу) были получены при анодной поляризации в гальваностатическом режиме в трехэлектродной ячейке с 1М раствором КОН и представлены в виде зависимостей потенциала рабочего электрода от количества перенесенного заряда « $E - n(\delta)$ ». Для определения фазового состава, структуры и микроструктуры использовали методы рентгеновской дифракции, в том числе были проведены *in situ* высокотемпературные дифракционные эксперименты, Моделирование дифракционных картин проводили методом, разработанным в институте катализа СО РАН, для одномерно разупорядоченных и дисперсных материалов. Для исследования доменной структуры использовалась просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР). Процентное содержание железа с различной степенью окисления и координацией рассчитывали из спектров Мессбауэровской спектроскопии, полученных также в измерениях *in situ* в условиях высоких температур и низкого парциального давления кислорода. Фазовые диаграммы получены непрерывной регистрацией зависимости кислородной стехиометрии  $3-\delta$  от парциального давления кислорода в изотермическом режиме в интервале температур 500-900°C при различных температурах. Определение зависимостей “ $3-\delta-pO_2$ ” было выполнено на специально разработанной в лаборатории установке с проточным реактором.

**Третья глава** посвящена изучению фазовой диаграммы и сегнетоэластичных свойств браунмиллерита состава  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ : исследованы доменная структура и динамика фазовых переходов. Впервые сопоставлены данные электронномикроскопического исследования и теоретико-группового анализа доменной структуры этого материала. Прослежено ее изменение под действием механической нагрузки. По изменению интенсивностей пиков на дифракционных картинах, полученных от образцов, подвергнутых механической нагрузке, было показано образование текстуры (переориентирование доменов). Эти исследования позволили отнести изучаемый SCF-оксид к сегнетоэластичкам.

Изучен фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  в изостехиометрическом режиме. Это было необходимо сделать, поскольку сегнетоэластичные фазовые переходы, как правило, протекают без изменения состава. Такое исследование было проведено впервые, хотя фазовые переходы, протекающие в изобарическом и изотермическом режимах в соединениях состава  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , хорошо изучены в литературе. Для поддержания постоянной кислородной стехиометрии, согласно фазовой диаграмме, полученной в лаборатории ранее И.А. Старковым, диссертант для каждой температуры подбирала состав газовой среды с определенным парциальным давлением кислорода. Тщательное проведение дифракционных экспериментов при высоких температурах позволило автору в узком интервале температур (700-780 °С) впервые обнаружить тетрагональную фазу (Т), промежуточную между кубической перовскитной и ромбической браунмиллеритной фазами. Показано, что фаза Т образуется из-за локализации кислородных вакансий в каждом втором октаэдрическом слое структуры перовскита, что сопровождается удвоением параметра перовскитной ячейки. Т-фаза полностью структурно охарактеризована: рассчитаны параметры элементарной ячейки, установлена пространственная группа, определены координаты атомов. Полученные *in situ* высокотемпературные дифракционные данные позволили уточнить фазовую диаграмму  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и детализировать ее в проекции стехиометрический индекс - температура (“ $3-\delta-T$ ”).

С точки зрения теоретико-группового анализа фазовый переход из кубической фазы перовскита в тетрагональную фазу Т сопровождается образованием трех типов  $90^\circ$  доменов. Последующее превращение тетрагональной фазы в фазу браунмиллерита приводит к разбиению каждого типа доменов на два. В результате формируется 6 типов доменов со структурой браунмиллерита, что согласуется с экспериментальными данными электронной микроскопии о доменной микроструктуре  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ . Отмечена специфика сегнетоэластичного исследованного фазового перехода. В отличие от традиционных сегнетоэластиков, где наблюдается резкий фазовый переход, в случае  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  область фазового перехода составляет  $\sim 70^\circ\text{C}$  и наблюдается образование промежуточной фазы. Такое различие, как полагает диссертант, связано с тем, что спонтанная деформация в данном случае обусловлена упорядочением кислородных вакансий и изменением стехиометрии – происходит перераспределение кислорода между тетрагональной фазой Т ( $2.5+y$ ) и фазой браунмиллерита ВМ ( $2.5-y$ ).

После уточнения фазовой диаграммы “ $3-\delta-p\text{O}_2-T$ ” в  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , в четвертой главе приводится подробное изучение влияния частичного замещения ионов кобальта в

структуре этого СКЭП-оксида высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb и Ta. Находясь в его структуре, допанты создают зарядовый и композиционный беспорядок в кристаллической решетке, влияют как на динамику фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», так и на строение образующихся высокотемпературных и низкотемпературных фаз. Исследования фазового состава в зависимости от температуры и давления кислорода показали, что при допировании фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» смещается в область более низких температур и давлений кислорода. На фазовых диаграммах можно выделить области существования трех фаз:  $P_1$  – фазы кубического перовскита с широкой областью гомогенности,  $BM$  – фазы браунмиллерита с узкой областью гомогенности и  $P_2$  – фазы высокотемпературного кубического перовскита с кислородным индексом  $<2.48$ . Кроме того, были зафиксированы две двухфазные области:  $P_1$ - $BM$  и  $BM$ - $P_2$ , характеризующиеся относительно резким изменением кислородной стехиометрии при малом изменении давления кислорода.

Так же, как для браунмиллерита, для того чтобы проследить динамику сегнетоэластичного фазового превращения  $P_1 \rightarrow BM$  в допированных ниобием соединениях с  $x=0.02, 0.05$  были проведены *in situ* высокотемпературные дифракционные исследования в изостехиометрическом режиме, что позволило исключить влияние состава на структурные превращения. Показано, что сегнетоэластичный фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в допированных соединениях также сопровождается образованием промежуточной тетрагональной фазы  $T$ . При этом тетрагональные искажения ячейки фазы  $T$  уменьшаются с увеличением концентрации допанта, температура фазового перехода  $P_1 \rightarrow T$  снижается до  $725^\circ\text{C}$  для  $x=0.02$  и до  $650^\circ\text{C}$  для  $x=0.05$ . Таким образом, расширяется область существования фазы  $P_1$ , что согласуется с фазовыми диаграммами. Количественным фазовым анализом найдены соотношения между фазами  $T$  и  $BM$  в двухфазных соединениях и установлены границы области существования фазы  $T$  в СКЭП-оксиде, содержащем  $0,02$  Nb. Согласно полученным дифракционным данным, с увеличением концентрации допантов область существования фазы  $T$  увеличивается как по температуре, так и по давлению.

В ходе *in situ* высокотемпературного дифракционного исследования оксидов с большей концентрацией допантов ( $0.05 < x \leq 0.1$ ) установлено, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» не наблюдается, однако при низких температурах ( $<300$ - $400^\circ\text{C}$ ) на фоне узких интенсивных рефлексов кубического перовскита возникают дополнительные диффузные максимумы, соответствующие рефлексам фазы  $BM$ .

Исследование микроструктуры и строения низкотемпературных фаз  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{2.5+y}$  ( $M=\text{Nb}, \text{Ta}; 0 < x < 0.1$ ) было проведено на образцах, охлажденных до

комнатной температуры в среде с низким давлением кислорода ( $pO_2 \sim 10^{-4}$  атм). Использован набор методов: рентгеновский анализ, просвечивающая электронная микроскопия и Мессбауэровская спектроскопия. По данным рентгенографии увеличение концентрации высокочargedных ионов  $Ta^{5+}$  и  $Nb^{5+}$  в образцах при  $0 \leq x \leq 0.1$ ) сопровождается постепенным уменьшением ромбических искажений и сближением параметров решетки. Кроме того, для допированных соединений при  $x > 0.05$  наблюдаются специфичные дифрактограммы, характеризующиеся наличием не только узких интенсивных рефлексов, характерных для структуры кубического перовскита, но и слабых диффузных максимумов, которые могут быть проиндексированы в ячейке браунмиллерита. Анализ полуширин диффузных максимумов показывает, что с увеличением концентрации допанта ОКР в фазе ВМ изменяется от 110 до 15 нм.

По данным Мессбауэровской спектроскопии компонента, характерная для перовскитной фазы, отсутствует. Этот эффект автор связывает с тем, что избыточный кислород в исследуемых соединениях обусловлен наличием диамагнитных ионов  $Ta^{5+}$  и  $Nb^{5+}$  и локализован вблизи этих ионов. Полученные данные в совокупности свидетельствуют о том, что допированные соединения характеризуются специфичной микроструктурой на основе браунмиллерита, а избыточный кислород локализован на доменных границах.

При исследовании методом электронной микроскопии микроструктуры образцов, модифицированных танталом и ниобием, обнаружено наличие  $90^\circ$  наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита с размерами  $\sim 20-30$  нм, что согласуется с оценкой, полученной из полуширины рентгеновских рефлексов.

Сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность имеет общую природу - деформацию кристаллической решетки. Это дало основание диссертанту рассмотреть полученные результаты исследования структурно-фазового поведения соединений  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$  ( $M=Ta, Nb; 0 < x < 0.1$ ) с точки зрения представлений, развитых для сегнетоэлектриков и сегнетоэлектрических релаксоров. Так, структурно-фазовое поведение браунмиллерита соответствует поведению классических сегнетоэлектриков, которые характеризуются наличием наноструктурирования в узком температурном диапазоне вблизи температуры фазового перехода. В то же время высокотемпературную фазу  $P_1$  в  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$  ( $M=Nb, Ta; 0 \leq x \leq 0.01$ ) вблизи температуры фазового перехода можно рассматривать как аналог эргодического состояния, характеризующегося динамическим наноструктурированием, что свойственно сегнетоэлектрическим релаксорам.

В этой же главе с точки зрения структурно-фазового поведения по аналогии с сегнетоэлектриками, допированные СКЭП-оксиды с содержанием допантов  $0 < x \leq 0.5$  в зависимости от концентрации допантов были отнесены либо к классическим сегнетоэластичным релаксорам, либо к сегнетоэластичным релаксорам.

В пятой главе рассмотрено влияние отклонения кислородной стехиометрии от значения 2.5 в низкотемпературных фазах нестехиометрических СКЭП оксидов. Такое отклонение так же, как допирование, сопровождается образованием композиционного и зарядового беспорядка в структуре за счет разновалентных В-катионов и приводит к формированию нанодоменной структуры на основе браунмиллерита. Показано, что в двухфазной области при значениях кислородной стехиометрии  $2.5 < 3-\delta < 2.75$  образуется микрогетерогенная система на основе наноразмерных браунмиллеритных доменов, распределенных в перовскитной матрице.

Таким образом, выполненная И.В. Беленькой диссертационная работа представляет собой значимое для науки исследование, включающее большое количество тщательно проанализированных данных, полученных самим автором и другими исследователями.

Наиболее важными являются следующие результаты

1. Впервые показано, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в СКЭП-оксиде  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  является сегнетоэластичным, исследована динамика этого перехода в изостехиометрическом режиме, при этом обнаружена и полностью охарактеризована промежуточная тетрагональная фаза, ранее неизвестная в литературе.

2. Впервые получены детальные фазовые диаграммы “ $3-\delta$ - $p\text{O}_2$ - $T$ ” для допированных соединений  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.02; 0.05$ ) и исследовано влияние сегнетоактивных допантов на фазовое превращение «перовскит-браунмиллерит». Показано, что введение зарядового и композиционного беспорядка в  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  сопровождается снижением температуры фазового перехода и уменьшением искажений - тетрагональных (в фазе Т) и ромбических в браунмиллерите, что приводит к размытию фазового перехода «перовскит-браунмиллерит». Этот результат имеет практическое значение: с одной стороны, фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в допированных оксидах не попадает в рабочую область использования СКЭП оксидов ( $T \sim 700-800^\circ\text{C}$ ,  $p\text{O}_2 \sim 10^{-2} - 10^{-3}$  атм), и сохраняется их целостность, с другой - появляется возможность снизить рабочую температуру мембранных и электродных материалов, что также является актуальной задачей.

3. Впервые показано, что композиционный беспорядок, возникающий как при допировании высокозарядными катионами Nb/Ta(V), так и при отклонении кислородной стехиометрии от значения  $3-\delta=2.5$ , сопровождается формированием  $90^\circ$  наноразмерных



доменов со структурой браунмиллерита. Это явление наблюдается экспериментально в низкотемпературных фазах нестехиометрических СКЭП- оксидов, содержащих малое количество допантов ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) и подтверждается теоретико-групповым анализом.

4. Впервые с точки зрения структурно-фазового поведения по аналогии с сегнетоэлектриками исследуемые СКЭП-оксиды в зависимости от концентрации допантов "x" были классифицированы следующим образом: при  $x=0$  – это классические сегнетоэластики, при  $0.5 < x \leq 0.1$  - "сегнетоэластичные релаксоры", а в промежуточной области с  $0 < x \leq 0.5$  соединения сочетают в себе одновременно свойства классических сегнетоэластиков и "сегнетоэластичных релаксоров".

Несмотря на очень хорошее впечатление от выполненной работы, при чтении диссертации возникают вопросы и обнаруживаются некоторые недочеты.

1. Работа существенно была бы более цельной, если бы диссертант показала эффект улучшения транспортных свойств при допировании исследованных СКЭП-оксидов ионами ниобия и тантала, аналогично тому, как это показано при допировании  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ионами  $\text{W}^{6+}$  и ионами  $\text{Mo}^{6+}$  в работах [78,77], выполненных в этой же лаборатории, где авторы связывают этот эффект с формированием нанодоменов со структурой браунмиллерита при низких парциальных давлениях кислорода вплоть до высоких температур, предполагая, что доменные границы являются каналами для облегченной диффузии кислорода. Правда, диссертант процитировала недавние (2012, 2013гг) работы китайских авторов [22,23], которые исследовали транспортные свойства практически таких же допированных СКЭП-оксидов и показали, что полученные ими материалы демонстрируют рекордные значения кислородных потоков, превышающие в 2 раза данные для недопированных оксидов. По-видимому, диссертанту необходимо было тщательно сравнить состав, способ синтеза и др. свойства своих образцов с полученными зарубежными авторами.

2. Имеются ряд замечаний редакционного характера.

1. В разделе методы синтеза перовскитов на стр. 58 в уравнении реакции (2.1) отсутствует оксид кобальта. На той же странице приведена таблица температур повторного отжига, в ней неправильно внесены составы исходных перовскитов, в которые введены ниобий и тантал.

2. . Как определяли количественные соотношения фаз Т и ВМ в зависимости от температуры? (табл.6,стр. 84)

Отмеченные недостатки не уменьшают значимость работы.

Выполненная диссертационная работа вносит существенный вклад в новое научное направление – химическое материаловедение, интенсивно развивающееся в настоящее

время. Полученные данные о фазовых переходах, структуре, микроструктуре и образующихся наноразмерных динамических доменных образованиях в СКЭП-оксидах дают возможность глубоко изучать и варьировать свойства этих соединений путем целенаправленного и регулируемого изменения их состава. Автор показала, что схожесть явлений, наблюдаемых для сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков, основанная на их единой природе, позволяет полагать, что модели и представления, развитые для сегнетоэлектриков, можно использовать для развития представлений о сегнетоэластиках.

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой. Выполнен большой цикл целенаправленных исследований, что подтверждает высокий профессиональный уровень, эрудицию и работоспособность автора. Диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор ее - И.В. Беленькая несомненно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

5 декабря 2014г.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории структурных методов  
Института катализа СО РАН

проф., д.х.н.

 Э.М. Мороз

Подпись в.н.с. ИК СО РАН

проф., д.х.н. Э.М.Мороз заверяю.

Ученый секретарь ИК СО РАН

к.х.н.



А.А.Ведягин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИК СО РАН)  
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д.5,  
тел: (383) 326-95-32, [emoroz@catalysis.ru](mailto:emoroz@catalysis.ru)