

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{MeWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr)¹

© 2023 г. А. Ф. Гусева^а, Н. Н. Пестерева^{а, *}, Д. К. Кузнецов^а, А. А. Бояршинова^а, В. А. Гардт^а

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Твердофазным методом получены композиты $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr). Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтверждены соответственно методами РФА и ТГ-ДСК. Методом СЭМ-ЭДА исследована морфология композитов. Методом электрохимического импеданса исследована проводимость композитов в зависимости от температуры, давления кислорода в газовой фазе и содержания дисперсной добавки Al_2O_3 . Установлено, что композиты $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr) являются ионными проводниками, и их проводимость в 4–12 раз выше проводимости соответствующих вольфраматов.

Ключевые слова: вольфрамат кальция, вольфрамат стронция, оксид алюминия, композит, гетерогенное допирование, композитный эффект

DOI: 10.31857/S0424857023040072, **EDN:** AOGFGJ

ВВЕДЕНИЕ

В условиях растущего дефицита природных источников энергии изучение ионных процессов в системах и материалах для создания и разработки энергоносителей приобретает высокую значимость. Широкий выбор электролитов с различными функциональными характеристиками может помочь решить проблему нехватки источников энергии. Особый интерес для изучения представляют твердые электролиты, характеризующиеся высокой механической прочностью, униполярной ионной проводимостью, термической стабильностью. Актуальна задача получения и исследования высокотемпературных кислород-ионных проводников на основе простых и сложных оксидов. Такие электролиты могут быть использованы в различных электрохимических устройствах, например, газовых сенсорах, высокотемпературных топливных элементах, ионопроводящих мембранах и др.

Улучшение проводящих свойств ионных проводников – важная задача в разработке твердых электролитных материалов. Эффективным методом повышения проводимости являются гетерогенное допирование ион-проводящей матрицы инертной высокодисперсной добавкой, в результате чего образуется двухфазный композит. Варьируя тип и концентрацию добавки, можно добиться различных свойств материала, а сочетание

высокой проводимости с повышенной механической прочностью делает композиты перспективными материалами для применения в электрохимических системах.

Вольфраматы щелочноземельных металлов являются низкопроводящими кислородными проводниками [1]. В последнее десятилетие появился ряд работ, в которых было показано, что их проводимость можно существенно повысить гетерогенным допированием как полупроводником (WO_3 , V_2O_5) [2–5], так и диэлектриком (Al_2O_3 , SiO_2) [6, 7]. Механизм гетерогенного допирования вольфраматов ШЗМ полупроводником достаточно хорошо изучен и описан в ряде работ, тогда как гетерогенное допирование вольфраматов высокодисперсными частицами диэлектрика пока исследовано только на примере системы $\text{CaWO}_4\text{--SiO}_2$. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача получить композиты $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr), исследовать их морфологию и электротранспортные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования

В работе использовали нанопорошок оксида алюминия со средним размером частиц 40 нм, полученный методом электровзрыва алюминиевой проволоки и предоставленный институтом электрофизики УрО РАН. Вольфраматы кальция и стронция синтезировали по стандартной керамической технологии из соответствующих карбона-

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

тов MeCO_3 (Me – Ca, Sr) квалификации “ч. д. а.” и оксида вольфрама WO_3 “ос. ч.”.

Синтез проводили на воздухе согласно уравнению:



в 4 стадии с последовательным увеличением температуры отжига от 700 до 1000°C и времени выдержки от 10 до 25 ч.

Композиты $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr), где $x = 0\text{--}0.7$ мол. доли, получены механическим смешением исходных компонентов MeWO_4 и Al_2O_3 , взятых в соответствующих пропорциях, в среде этилового спирта. Брикетирование порошков проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме при давлении ~50 атм. Спрессованные брикеты медленно нагревали в печи до 1000°C и отжигали в течение 12 ч. Выбор температуры отжига (1000°C) обусловлен тем, что при температуре выше 1000°C происходит рекристаллизация оксида алюминия. После спекания брикеты диаметром 1 см и толщиной 2 мм шлифовали до получения ровных плоскопараллельных поверхностей. Для электрических измерений на торцевые поверхности брикетов наносили мелкодисперсную платину, которую припекали при 1000°C в течение часа.

Относительную плотность брикетов определяли исходя из их геометрических параметров и массы. Относительная плотность брикетов вольфраматов щелочноземельных металлов и композитов составила 75–95%.

Экспериментальные методики

Электропроводность композитов $(1-x)\text{MeWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr) измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impedance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц–200 кГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 600–1000°C. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода измеряли в изотермических условиях. Давление кислорода задавали с помощью прибора ZirconiaM и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе ZrO_2 (Y_2O_3).

Для определения суммы ионных чисел переноса всех компонентов исследуемых соединений использовали метод ЭДС, основанный на использовании концентрационных гальванических цепей. Для реализации градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывается кислородом ($P_{\text{O}_2}'' = 1$ атм), а другой воздухом с помощью микрокомпрессора ($P_{\text{O}_2}' = 0.21$ атм). Скорость подачи газов к электро-

дам постоянна. Изоляция газовых пространств электродов достигается путем тщательной шлифовки таблеток и прижатию образца к алундовой трубке. Сумму ионных чисел переноса вычисляли по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E = \frac{RT}{4F} \sum t_{\text{ион}} \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'}, \quad (2)$$

где R – молярная газовая постоянная, T – температура в кельвинах, F – постоянная Фарадея, $\sum t_{\text{ион}}$ – сумма ионных чисел переноса, P_{O_2}'' – парциальное давление кислорода, равное 1 атм, P_{O_2}' – парциальное давление кислорода, равное 0.21 атм.

Рентгенофазовый анализ вольфраматов щелочноземельных металлов и композитов проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance с CuK_α -излучением.

Исследование морфологии композитов и их элементного состава проводили методами электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа сколов брикетов образцов на сканирующем электронном микроскопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS (ЦКП ИЕНиМ УрФУ). Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов (режим BSE) и вторичных электронов (режим SE).

Синхронные термические анализы ТГ и ДСК проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Смесь порошков следующих составов $0.5\text{CaWO}_4\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{SrWO}_4\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ нагревали до 1000°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты рентгенофазового анализа

Согласно РФА, вольфраматы кальция и стронция были получены однофазными. Композиты были получены двухфазными и содержали только исходные компоненты – MeWO_4 и Al_2O_3 . Таким образом, химического взаимодействия исходных компонентов не происходило.

Результаты ТГ-ДСК

Согласно данным ТГ-ДСК смесей $0.5\text{CaWO}_4\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{SrWO}_4\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1), масса образцов неизменна во всем исследуемом температурном интервале, тепловых эффектов не обнаружено.

Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия компонентов композитов во всей области исследуемых температур, а также хорошо согласуется с результатами РФА компо-

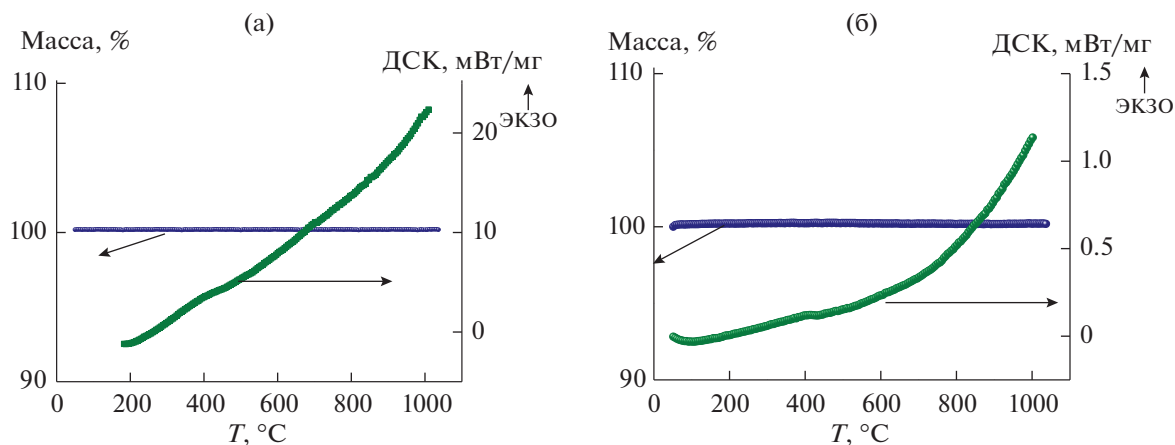


Рис. 1. Данные ТГ-ДСК композитов: $0.5\text{CaWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $0.5\text{SrWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

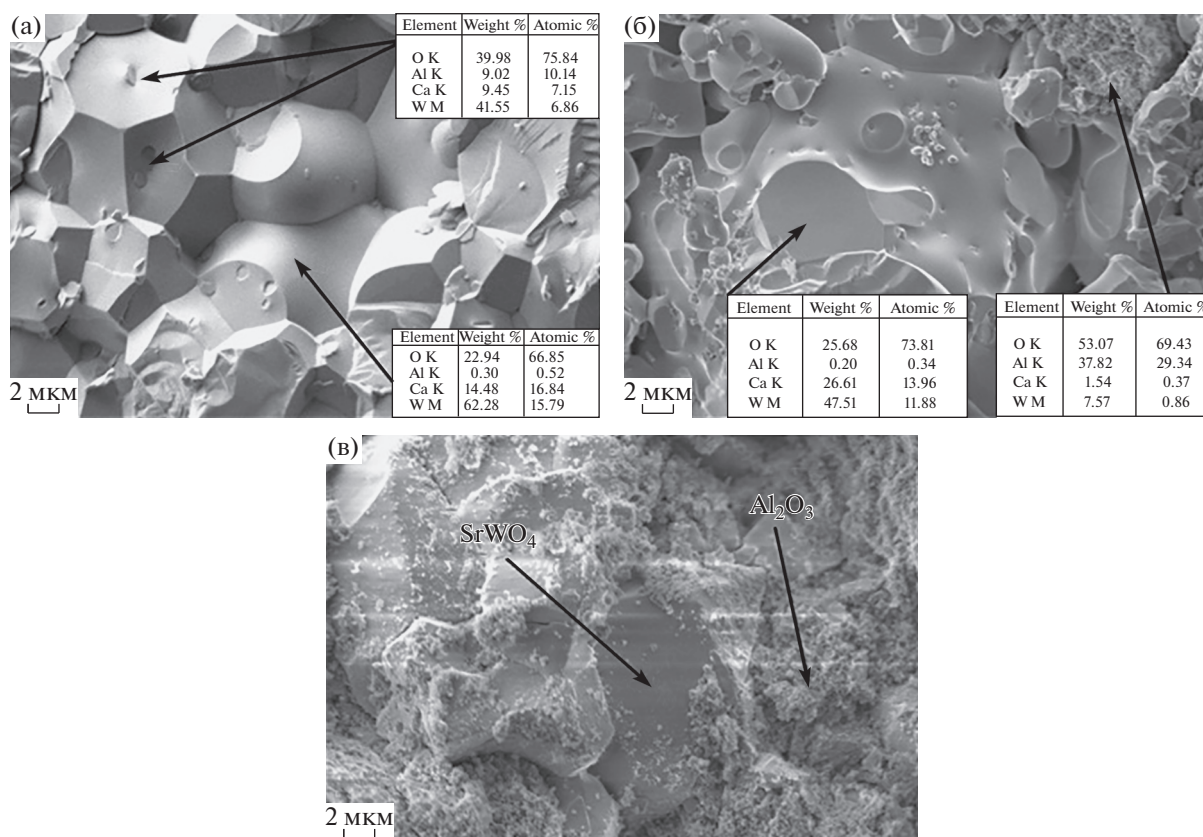


Рис. 2. СЭМ-изображение и результаты ЭДА сколов брикетов композитов: $0.99\text{CaWO}_4-0.01\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $0.95\text{SrWO}_4-0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ (б), $0.50\text{SrWO}_4-0.50\text{Al}_2\text{O}_3$ (в).

зитов (системы $\text{CaWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ являются двухфазными, химического взаимодействия между компонентами не происходит).

Исследование морфологии и элементного состава композитов методом СЭМ-ЭДА

На СЭМ-изображениях сколов брикетов композитов $(1-x)\text{MeWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr) вид-

ны крупные зерна вольфраматов ШЗМ (средний размер зерен CaWO_4 – 12 мкм, средний размер зерен SrWO_4 – 20 мкм) и мелкие зерна Al_2O_3 со средним размером 100 нм (рис. 2а–2в). Размер зерен оксида алюминия существенно увеличился по сравнению с исходным (40 нм в нанопорошке Al_2O_3) вследствие процессов собирательной рекристаллизации при термической обработке композита.

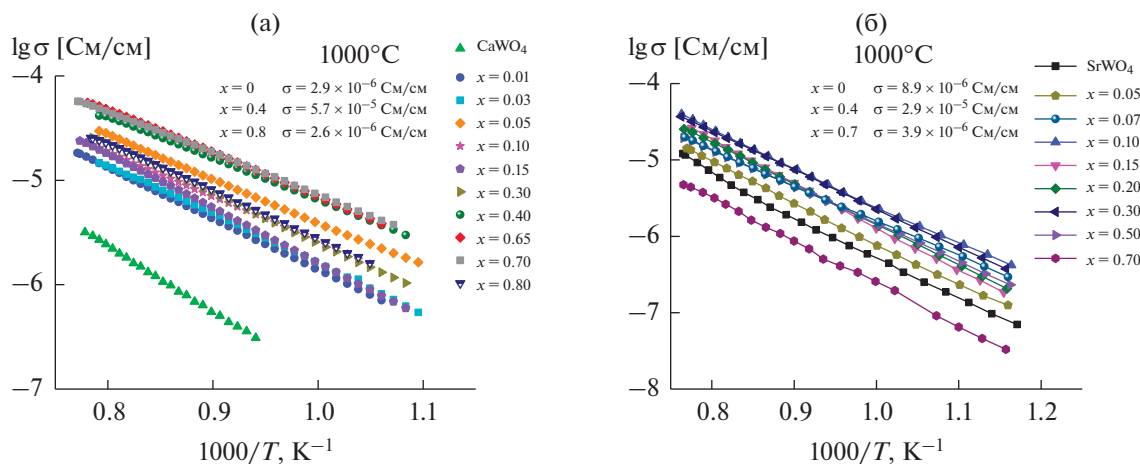


Рис. 3. Политермы проводимости композитов: $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $(1-x)\text{SrWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

Анализ СЭМ-изображений выявил интересный эффект: мелкие зерна Al_2O_3 втягиваются в крупные зерна вольфрамата ЩЗМ, образуя ямки со средним размером 1 мкм (рис. 2).

ЭДА-спектры дали следующую информацию. На поверхности крупных зерен атомное соотношение $\text{W}/\text{ЩЗМ} \approx 1$, а алюминий практически отсутствует, что позволяет идентифицировать крупные зерна как вольфрамат ЩЗМ. Спектр ЭДА мелких зерен, напротив, показывает большое содержание алюминия и следовые количества $\text{Ca}(\text{Sr})$ и W , что позволяет идентифицировать их как Al_2O_3 . Спектр “ямок” показал наличие всех элементов ($\text{Ca}(\text{Sr})$, W , Al , O), что подтверждает визуальную картину поглощения мелких зерен оксида алюминия крупными зернами вольфраматов. Втягивание наноксида алюминия в зерна вольфраматов, по-видимому, связано с большой поверхностной энергией оксида алюминия (70×10^{-6} Дж/см²) [8]. Поэтому для уменьшения энергии системы выгодно поглощение мелких зерен Al_2O_3 крупными зернами CaWO_4 и SrWO_4 . Подобное явление уже наблюдали ранее в системе $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7].

С увеличением содержания оксида алюминия картина качественно не меняется, закономерно увеличивается лишь количество мелких зерен Al_2O_3 (рис. 2в).

Исследование зависимости проводимости композитов от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе

Политермы проводимости композитов $(1-x)\text{MeWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr) представлены на рис. 3а, 3б. Эффективная энергия активации проводимости составляет 0.8–1.0 эВ для композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и 0.9–1.1 эВ для ком-

позитов $(1-x)\text{SrWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ во всем исследованном температурном интервале. Близость энергии активации проводимости к 1 эВ косвенно свидетельствует о кислородно-ионной проводимости исследуемых композитов [9].

Зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{MeWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Ca, Sr) от парциального давления кислорода в газовой фазе при разных температурах представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, проводимость композитов не зависит от P_{O_2} , что указывает на ее ионный характер.

Исследование суммы ионных чисел переноса методом ЭДС

Для подтверждения ионного характера проводимости композитов в работе измерены ионные числа переноса композитов методом ЭДС. Температурные зависимости $\Sigma t_{\text{ион}}$ композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 5.

Сумма ионных чисел переноса композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава и температуры варьируется в пределах 0.88–1.00.

Таким образом, двумя независимыми методами (зависимость электропроводности от давления кислорода в газовой фазе и измерение чисел переноса методом ЭДС) установлен преимущественно ионный характер проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Поскольку матрицы композитов (CaWO_4 и SrWO_4) являются кислородно-ионными проводниками [2, 3], можно предположить, что и в композитах на их основе носителями заряда также являются ионы кислорода.

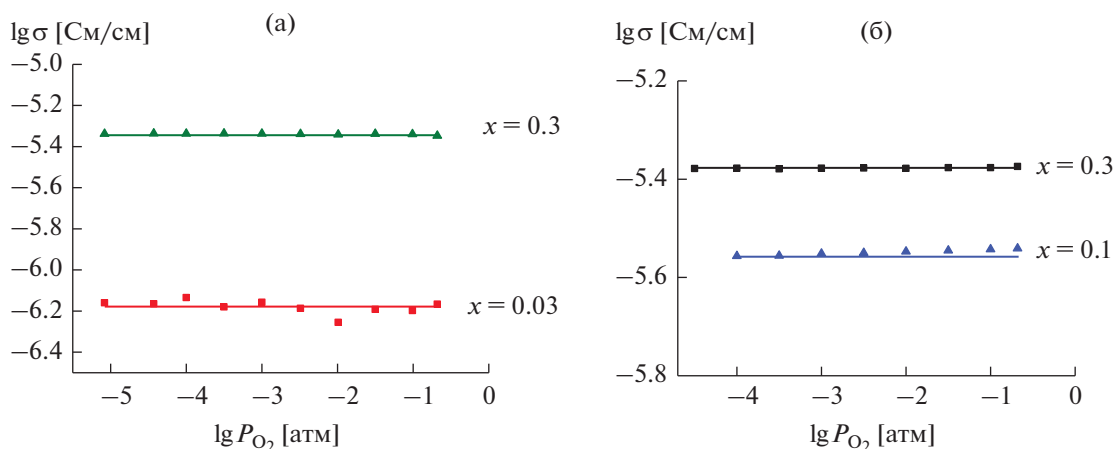


Рис. 4. Зависимость проводимости композитов от давления кислорода в газовой фазе: $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) при $T = 800^\circ\text{C}$.

Концентрационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$

Зависимости электропроводности композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от мольной доли оксида алюминия представлены на рис. 6а, 6б.

Зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от содержания дисперсной добавки имеет вид кривой с пологим максимумом. Такой “куполообразный” вид концентрационной зависимости про-

водимости характерен для систем “ионная соль – диэлектрик”, хорошо описан в литературе [10, 11] и объясняется в рамках перколяционной модели. В данном случае добавление низкопроводящего нанопорошка Al_2O_3 к низкопроводящему вольфрамату ШЗМ вызывает увеличение проводимости в системе $\text{CaWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ максимум в 12 раз, а в системе $\text{SrWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ – в 4 раза. Рост электропроводности связан с высокой ионной проводимостью межфазной границы $\text{MeWO}_4|\text{Al}_2\text{O}_3$, образующейся в месте контакта матрицы и дисперсной добавки. Сегрегация мелких зерен Al_2O_3 в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата ШЗМ, обнаруженная в данной работе методом СЭМ-ЭДА, способствует образованию связанной системы проводящих межфазных границ $\text{CaWO}_4|\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{SrWO}_4|\text{Al}_2\text{O}_3$).

Достигая максимального значения, электропроводность начинает снижаться из-за разрыва межфазной границы частицами диэлектрика Al_2O_3 . Максимум проводимости наблюдается при содержании ~50 мол. % Al_2O_3 в системе $\text{CaWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ и ~30 мол. % Al_2O_3 в системе $\text{SrWO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Высокая ионная проводимость межфазной границы для различных по типологии композитов в литературе объясняется либо образованием неавтономной поверхностной микрофазы [2, 3], либо аморфизацией матрицы композита в месте контакта с дисперсной добавкой [12–15], либо увеличением концентрации и подвижности дефектов определенного сорта в месте сопрягаемых фаз (в рамках теории пространственного заряда) [10, 11]. Какой из факторов приводит к росту проводимости композитов в данном конкретном случае, пока неизвестно, это требует дополнительных исследований.

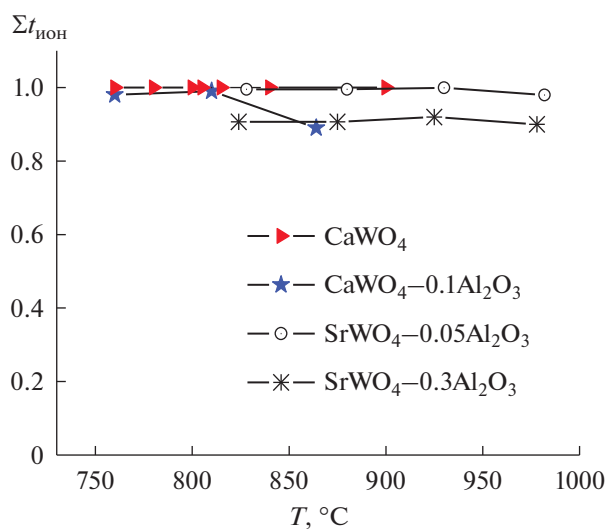


Рис. 5. Зависимость суммы ионных чисел переноса композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от температуры.

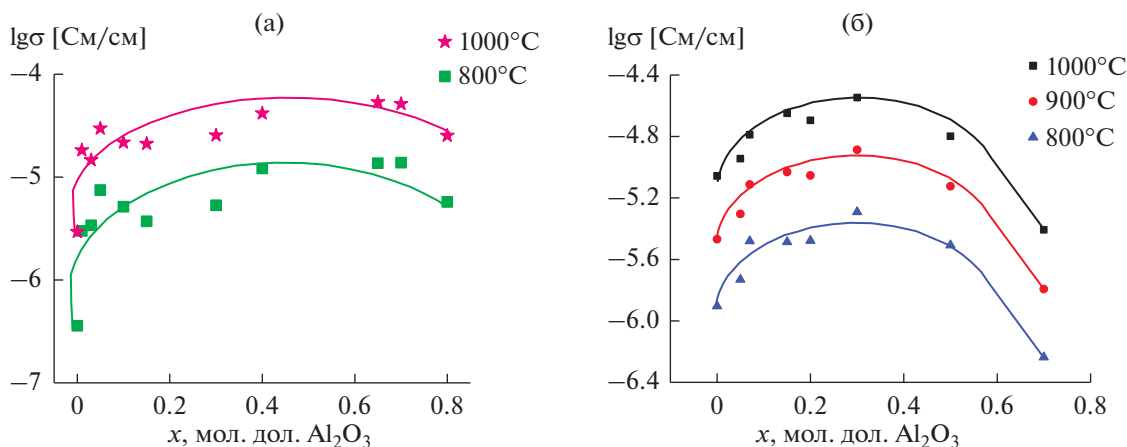


Рис. 6. Зависимость электропроводности композитов от мольной доли Al_2O_3 при различных температурах: $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

Таким образом, в системах $\text{CaWO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrWO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет место композитный эффект.

В работе проведен расчет проводимости композитов со случайным распределением частиц в зависимости от содержания дисперсной добавки, используя уравнение смешения [10, 11]:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_s)\sigma_B^{\alpha(f)} + f_s\sigma_s^{\alpha(f)} + f\sigma_A^{\alpha(f)}, \quad (3)$$

где σ – электропроводность композита; σ_B – объемная проводимость чистого ионного проводника (CaWO_4 или SrWO_4); σ_s – удельная электропроводность пограничного слоя; σ_A – объемная проводимость оксидной гетерогенной добавки (Al_2O_3); f – объемная доля Al_2O_3 ; f_s – объемная доля пограничного слоя. Для композита в рамках блочно-слоевой модели [10, 11] концентрация межфазных областей определяется уравнением:

$$f_s = \left(\frac{2\beta\lambda}{L_A} \right) f(1 - f), \quad (4)$$

где β – геометрический фактор ($\beta = 3$ для кубических или сферических частиц); λ – толщина пограничного слоя; L_A – размер частиц дисперсной добавки (Al_2O_3).

Параметр $\alpha(f)$ зависит от содержания дисперсной добавки по следующему уравнению:

$$\alpha(f) = (1 - f)\alpha_1 + f\alpha_2, \quad (5)$$

где параметры $-1 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$ определяются морфологией композита при $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 1$. Общее правило смешения (уравнение (3)) с параметром α , заданным уравнением (5), обеспечивает удовлетворительное описание поведения систем перколяционного типа [10, 11].

Для расчета концентрационной зависимости проводимости композитов по уравнению (3) составы композитов в мольных долях (x) были пересчитаны в объемные доли (f). Параметры, которые использовались при расчете, приведены в табл. 1.

На рис. 7а, 7б представлены результаты расчетов в сравнении с экспериментальными результатами.

На рисунке видно удовлетворительное соответствие расчетной кривой экспериментальным точкам. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями электропроводности связано с тем, что реальный композит отличается от модельной системы. В модели для расчета взяты средние размеры зерен, но порошки исходных компонентов не являются монодисперсными.

Таблица 1. Параметры для расчета по уравнению (3)

Система	α_1	α_2	$\sigma_1(\text{MeWO}_4)$, См/см	$\sigma_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$, См/см	λ , нм
$\text{CaWO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.8	-0.1	3×10^{-6}	9×10^{-6}	4
$\text{SrWO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.8	-0.2	9×10^{-6}	4×10^{-6}	7

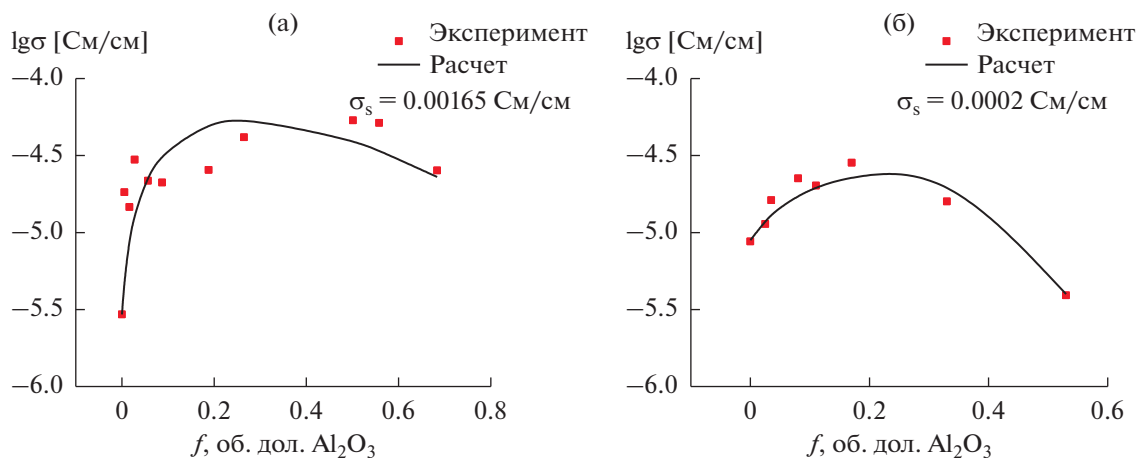


Рис. 7. Результаты расчета электропроводности (линии) композитов: $(1 - f)\text{CaWO}_4 - f\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $(1 - f)\text{SrWO}_4 - f\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) в сопоставлении с экспериментальными данными (точки) при температуре 1000°C .

ми. Тем не менее, расчетная зависимость правильно отражает общую тенденцию изменения электропроводности с увеличением концентрации дисперсной добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При гетерогенном допировании вольфраматов щелочноземельных металлов MeWO_4 (Me – Ca, Sr) оксидом алюминия обнаружен эффект увеличения ионной проводимости в 12 раз для композитов $\text{CaWO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и в 4 раза для композитов $\text{SrWO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Рост проводимости в исследуемых системах обусловлен образованием высокопроводящих межфазных границ матрица/дисперсная добавка. Сегрегация мелких зерен Al_2O_3 в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата ШЗМ, обнаруженная методом СЭМ-ЭДА, способствует образованию связанной системы проводящих межфазных границ $\text{CaWO}_4|\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{SrWO}_4|\text{Al}_2\text{O}_3$).

Куполообразный характер зависимости проводимости исследуемых композитов от содержания дисперсной добавки объясняется в рамках модели перколяции. Уравнение смешения удовлетворительно описывает концентрационную зависимость проводимости композитов $(1 - x)\text{CaWO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1 - x)\text{SrWO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта FEUZ-2023-0016) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Чжоу, Ю., Нечаев, Д.О., Котенева, Е.А., Ванек, К., Хиггинс, Б., Волкова, Н.А., Корчуганова, И.Г. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 999. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Zhou, Y., Nechayev, D.O., Koteneva, E.A., Vanec, K., Higgins, B., Volkova, N.A., and Korchuganova, I.G., *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 895.]
2. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Шарафутдинов, А.Р. и др. Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ (Me – Ca, Sr, Ba). *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 680. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Sharafutdinov, A.R., et al., Conduction and transport numbers in metacomposites $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ (Me – Ca, Sr, Ba), *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 598.]
3. Пестерева, Н.Н., Жукова, А.Ю., Нейман, А.Я. Числа переноса носителей и ионная проводимость эвтектических метакомпозитов $\{\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ (Me – Sr, Ba). *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1379. [Pestereva, N.N., Zhukova, A.Yu., and Neiman, A.Ya., Transport numbers and ionic conduction of eutectic methacomposites $\{\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ (Me – Sr, Ba), *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1305.]
4. Партин, Г.С., Пестерева, Н.Н., Корона, Д.В., Нейман, А.Я. Влияние состава композитов $\{(100 - x)\text{CaWO}_4 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5\}$ и $\{(100 - x)\text{LaVO}_4 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5\}$ на их электропроводность. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1071. [Partin, G.S., Pestereva, N.N., Korona, D.V., and Neiman, A.Y., *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 945.]
5. Котенёва, Е.А., Пестерева, Н.Н., Анимица, И.Е., Уваров, Н.Ф. Транспортные свойства метакомпозитов в эвтектических системах $\text{MAO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ (M = Ca, Sr; A = W, MO). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 833. [Koteneva, E.A., Pestereva, N.N., Animitsa, I.E., and Uvarov, N.F., Transport properties of metacom-

- posites in eutectic $\text{MAO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ systems (M = Ca, Sr; A = W, MO), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 739.]
- Guseva, A.F., Pestereva, N.N., Otchekikh, D.D., and Kuznetsov, D.V., Electrical properties of $\text{CaWO}_4\text{-SiO}_2$ composites, *Solid State Ionics*, 2021, 364.
 - Гусева, А.Ф., Пестерева, Н.Н., Отчешких, Д.Д., Востротина, Е.Л. Электропроводность композитов $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 721. [Guseva, A.F., Pestereva, N.N., Otchekikh, D.D., and Vostrotina, E.L., Conductivity of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 544.]
 - Knözinger, H. and Taglauer, E., Toward supported oxide catalyst via solid solid wetting, *Catalysis*, 1993, vol. 10, p.1.
 - Чеботин, В.Н., Перфильев, М.В. *Электрохимия твердых электролитов*, М.: Химия, 1978. 312 с. [Chebotin, V.N. and Perfilev, M.V., *Electrochemistry of solid electrolytes* (in Russian), М.: Khimiya, 1978. 312 p.]
 - Uvarov, N.F., Estimation of composites conductivity using a general mixing rule, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, p. 1267.
 - Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с. [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: ISSC SB RAS Publ., 2008. 259 p.]
 - Запелалова, Е.С., Тренихин, М.В., Кряжев, Ю.Г. Синтез никель-углеродных наноконкомпозитов с использованием механообработки поливинилхлорида в присутствии нитрата никеля и диэтиламина. *Химия твердого топлива*. 2021. № 6. С. 22. <https://doi.org/10.31857/S0023117721060153>
 - Вадченко, С.Г., Рогачев, А.С., Ковалев, Д.Ю., Ковалев, И.Д., Мухина, Н.И. Формирование структуры многокомпонентных порошков TiZrNiCuAl при высокоэнергетической механической обработке. *Тез. докл. Межд. конф. М.: ТОРУС ПРЕСС*, 2018. 784 с. <https://doi.org/10.30826/SCPM2018048>
 - Уваров, Н.Ф., Пономарёва, В.Г., Лаврова, Г.В. Композиционные твердые электролиты. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 772. [Uvarov, N.F., Ponomareva, V.G., and Lavrova, G.V., Composite solid electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 722.]
 - Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф. Ионная проводимость композиционных твердых электролитов $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 608. [Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Ionic Conductivity of Composite Solid Electrolytes $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1015.]