

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ И $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ¹

© 2019 г. А. Ф. Гусева^а, Н. Н. Пестерева^{а, *}, Д. Д. Отческих^а, Е. Л. Востротина^а^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 04.09.2018 г.

После доработки 18.10.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Синтезированы композиты $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}x\text{WO}_3$ и $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и исследована их проводимость в зависимости от температуры и давления кислорода в газовой фазе. Числа переноса носителей заряда определены методом ЭДС и Тубандта. Показано, что в системе $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ имеет место композитный эффект: при добавлении 20–60 мол. % нанодисперсного Al_2O_3 к $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ионная проводимость композитов увеличивается на 0.5–0.8 порядка по сравнению с $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ от содержания Al_2O_3 проходит через максимум. Такой эффект типичен для композитных твердых электролитов и может быть объяснен дополнительным вкладом межфазных границ, на которых сложный оксид более разупорядочен. В системе $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ композитный эффект отсутствует. При смешении $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 образуется статистический композит, проводимость которого определяется проводимостью основной фазы.

Ключевые слова: композиты, композитный эффект, проводимость от состава, вольфрамат алюминия

DOI: 10.1134/S0424857019060094

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых высокотемпературных кислородно-ионных проводников продолжает представлять большой интерес благодаря их выдающимся электрическим свойствам, которые могут использоваться для различных электрохимических устройств, включая высокотемпературные топливные элементы, ионопроводящие мембраны, газовые датчики и т.д. [1].

Хорошо известно, что гетерогенное допирование может привести к сильному увеличению проводимости диэлектриков (двойных оксидов, ионных солей) и может быть использовано для поиска или разработки новых твердых электролитов. В более ранних исследованиях [2] было продемонстрировано возникновение ионной проводимости в смеси диэлектрика MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с полупроводником n -типа WO_3 . Эти материалы были охарактеризованы термином “метакомпозиты”, поскольку композит, в целом, обладает свойствами, не присущими ни одному из составляющих его компонентов [2].

Родственной с указанными MeWO_4 (структурный тип шеелита) структурой и характеристика-

ми химической связи обладают вольфраматы 3+ металлов $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$). В литературе имеются противоречивые сведения о природе их проводимости: согласно [3–5], основным носителем заряда в $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) является ион Me^{3+} , по другим сведениям, [6–9], электроперенос в подобных фазах осуществляется ионами кислорода O^{2-} и полианионами WO_4^{2-} . Все авторы сходятся во мнении, что $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) – чисто ионные проводники, причем их проводимость приблизительно на 2 порядка выше проводимости вольфраматов щелочноземельных металлов со структурой шеелита. Поэтому представляет интерес уточнить природу ионной проводимости в вольфраматах трехвалентных металлов, в частности $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, и исследовать транспортные свойства композитов, полученных на основе $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Ранее в работе [10] был отмечен композитный эффект в системе $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$: добавление высокодисперсного порошка Al_2O_3 к $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к увеличению ионной проводимости на 1–2 порядка. Ионный перенос в данной системе, по мнению [10], осуществляется ионами Al^{3+} , однако в работе не приводятся количественных экспериментальных доказательств последнего. Кроме того, композиты, исследованные в работе [10], были получены

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

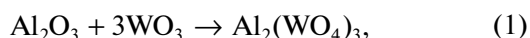
термическим разложением твердых растворов $Al_2(WO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ ($x = 0-3$) и содержат 1–3 мас. % MoO_3 . Температура плавления оксида молибдена ($801^\circ C$) [11] близка к температурному интервалу ($500-800^\circ C$), в котором проводились исследования проводимости композитов, что может существенно повлиять на их транспортные свойства.

Вследствие вышеизложенного, представляет интерес изучить электрические и транспортные свойства композитов $Al_2(WO_4)_3-WO_3$ и $Al_2(WO_4)_3-Al_2O_3$, чтобы установить, является ли композитный эффект прерогативой систем $MeWO_4-WO_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) или подобными свойствами могут обладать и другие системы на основе сложных оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования

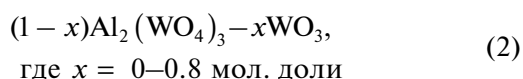
В настоящей работе были использованы порошки $Al_2(WO_4)_3$, Al_2O_3 и WO_3 . Вольфрамат алюминия синтезирован по керамической технологии в соответствии с уравнением:



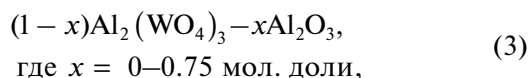
при ступенчатом повышении температуры от 700 до $1000^\circ C$ с выдержкой на каждой стадии 24 ч.

Для получения композитов использовали наноразмерные порошки Al_2O_3 (Al_2O_3 получен электровзрывом Al -проволоки в окислительной атмосфере (ИЭФ УрО РАН) по методике, описанной в работе [12]) и WO_3 (квалификация “ос. ч. 11–2”) со средним размером частиц 18 и 200 нм соответственно.

Композиты



и



получены механическим смешением исходных компонентов $Al_2(WO_4)_3$, Al_2O_3 и WO_3 , взятых в со-

ответствующих пропорциях в среде этилового спирта.

Брикетирование порошков композитов проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме. Брикетты композитов спекали при $850^\circ C$ в течение 5 ч и $900^\circ C$ в течение 5 ч и далее шлифовали до получения ровных плоскопараллельных поверхностей. Относительную плотность брикеттов определяли исходя из их геометрических параметров и массы. Относительная плотность полученных композитов составила 80% .

Результаты РФА были получены с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE с CuK_α -излучением.

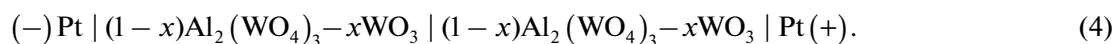
Электронно-микроскопическое исследование и энергодисперсионный анализ (СЭМ-ЭДА) сколов брикеттов композитов составов $0.9Al_2(WO_4)_3-0.1WO_3$ и $0.8Al_2(WO_4)_3-0.2Al_2O_3$ после спекания проводили на микроскопе AURIGA Cross Beam.

Экспериментальные методики

Методики измерения электропроводности от температуры и давления кислорода. Электропроводность вольфрамата алюминия и композитов на его основе измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Immittance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц– 1 МГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне $3-300$ мВ) в интервале температур $400-900^\circ C$.

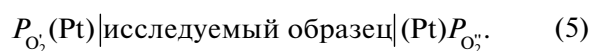
Зависимость проводимости от парциального давления кислорода P_{O_2} измеряли в изотермических условиях. Давление кислорода задавали с помощью прибора ZirconiaM и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе $ZrO_2(Y_2O_3)$.

Методика определения чисел переноса по Тубандту. Измерения проводили по методике, подробно описанной в [9]. Подготовленные брикетты вольфрамата алюминия или композита собирали в двухдисковую ячейку:



Эксперимент проводили при температуре $800^\circ C$, на ячейку накладывали напряжение $U = 300$ В, сила тока I не превышала $1-2$ мА. Количество электричества Q , пропускаемое через ячейку, варьировали от 18 до 52 Кл.

Определение чисел переноса методом ЭДС. Для определения суммы ионных чисел переноса по методу ЭДС ($\sum t_i$) была использована ячейка



Для задания градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывался воздухом с помощью микрокомпрессора ($P_{O_2} = 0.21$ атм), другой – кислородом ($P_{O_2} = 1$ атм). Подачу газов к электродам осуществляли с посто-

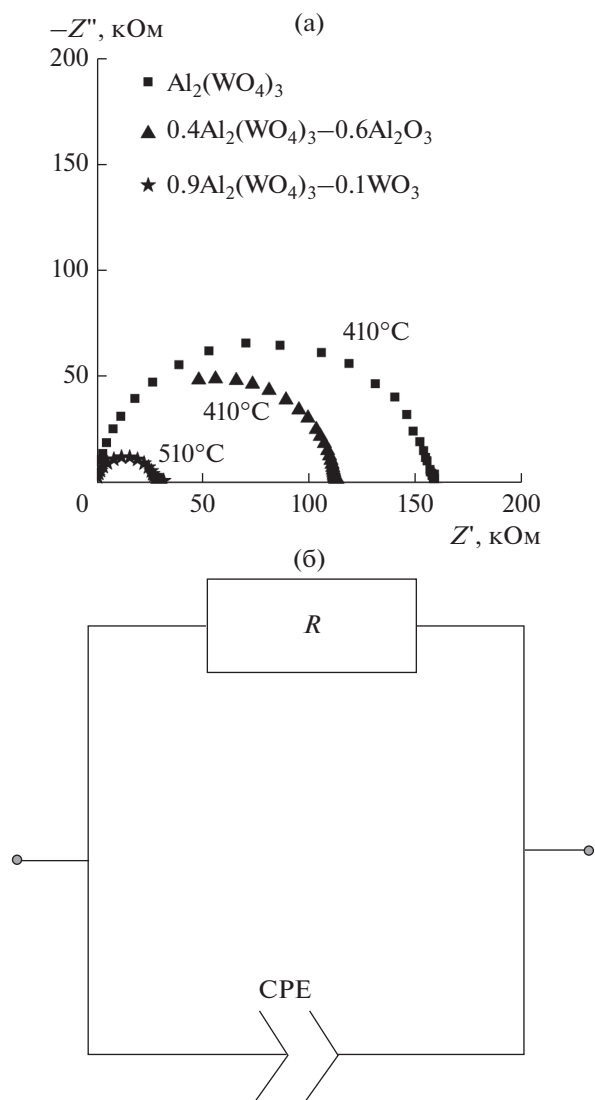


Рис. 1. Годографы импеданса (а) и эквивалентная схема (б).

янной скоростью. Изоляция электродных газовых пространств достигалась путем тщательной шлифовки и прижатия образца к алундовой трубке. Сумму ионных чисел переноса вычисляли по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E_m = \frac{RT}{4F} \sum t_i \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}} \quad (6)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа композитов

Композиты $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{WO}_3$ и $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ получены двухфазными

и содержали только исходные компоненты — $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 или $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и Al_2O_3 . Таким образом, химического взаимодействия исходных компонентов не происходило, что находится в соответствии с фазовой диаграммой, согласно которой в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ образуется единственное соединение — $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ [13].

Температурные зависимости проводимости композитов

Типичные годографы импеданса для $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и композитов представлены на рис. 1а.

Как видно из рис. 1а, вся область исследуемых частот представлена полуокружностью, выходящей из нуля координат. Годографы импеданса могут быть удовлетворительно объяснены эквивалентной схемой, представленной на рис. 1б, где R — объемное сопротивление, а CPE — элемент постоянного сдвига фазы для объема зерен керамики. Рассчитанная величина емкости характеризуется низкими значениями ($C \sim 10^{-11}$ Ф), а экспоненциальный фактор для CPE близок к единице, $n \sim 0.9$. Поэтому полуокружность можно отнести к объемным свойствам электролита.

Температурные зависимости проводимости композитов (2) и (3) представлены на рис. 2.

Анализ температурных зависимостей общей проводимости композитов $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{WO}_3$, (рис. 2а), показывает, что их вид постепенно меняется от характерного для $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ до вида, соответствующего WO_3 . Что подтверждается изменением значений энергии активации для температурной области $T = 1000-500^\circ\text{C}$. Значения энергии активации для составов с $x < 0.5$ близки к $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и составляют $E_a = 0.75 \pm 0.1$ эВ. При добавке WO_3 более 50 мол. % значения E_a существенно возрастают и равны 1.1 ± 0.1 эВ. Такое поведение характерно для композитных систем, содержащих гетерогенную добавку — WO_3 [2].

Температурные зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$, рис. 2б, демонстрируют близкие значения энергии активации $E_a \approx 0.75$ эВ. С увеличением содержания оксида алюминия электропроводность сначала увеличивается, затем уменьшается.

Концентрационные зависимости проводимости

На рис. 3 представлены зависимости общей проводимости композитов $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{WO}_3$ от содержания WO_3 (рис. 3а), для композитов $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ — от содержания Al_2O_3 (рис. 3б). Как видно из рис. 3а, проводимость композитов $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{WO}_3$ практически не зависит от введенного количества полупроводника оксида вольфрама, вплоть до состава, соот-

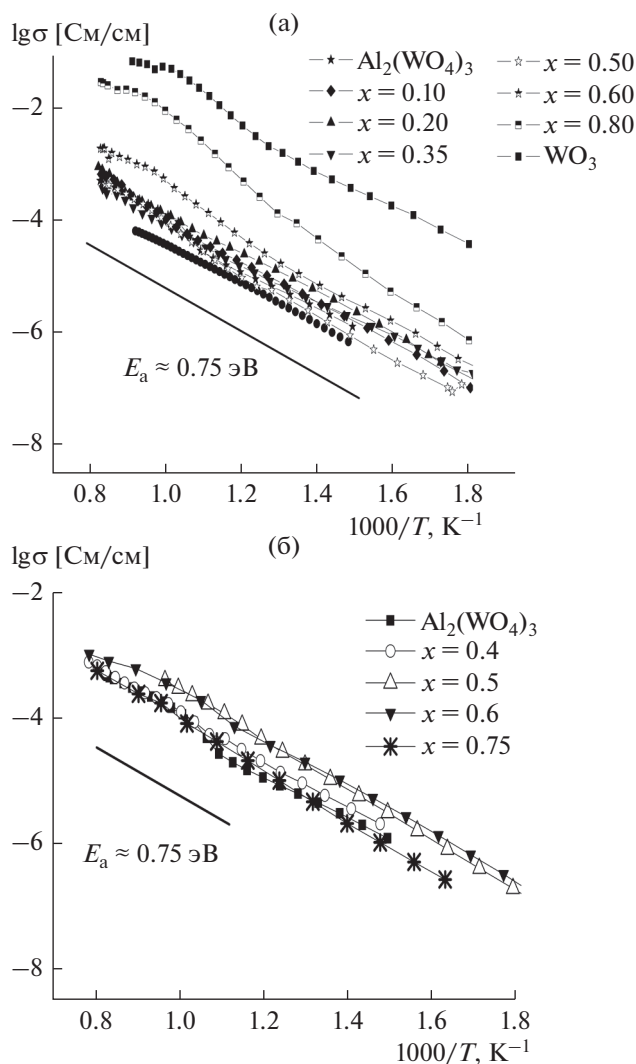


Рис. 2. Температурные зависимости общей проводимости $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и композитов $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}x\text{WO}_3$ (а) и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (б). Значения величины энергии активации показаны в поле рисунков (пояснения в тексте).

ветствующего 50 мол. % (17 об. %) WO_3 . Далее с увеличением содержания WO_3 проводимость композита резко увеличивается и становится близка к проводимости чистого WO_3 .

Иное поведение демонстрируют композиты состава $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Добавка низкопроводящего диэлектрика Al_2O_3 увеличивает проводимость композитов, рис. 3б. Максимальное значение электропроводности имеет композит, содержащий от 20 до 60 мол. % Al_2O_3 в зависимости от температуры. Его проводимость на 0.5–0.8 порядка выше проводимости вольфрамата алюминия. Далее с увеличением содержания Al_2O_3 проводимость уменьшается, приближаясь к значению, характерному для Al_2O_3 . Таким обра-

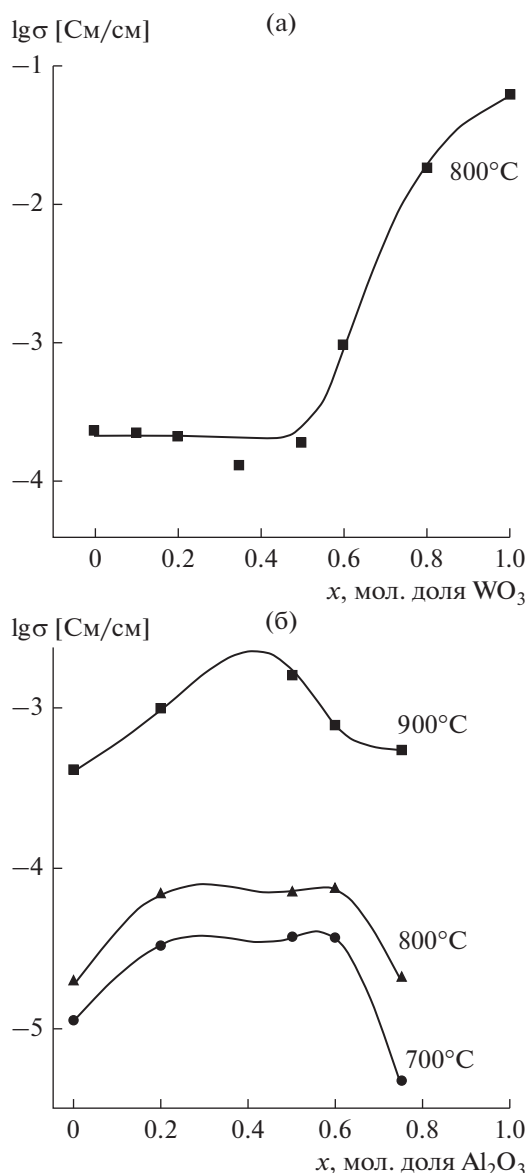


Рис. 3. Концентрационные зависимости проводимости композитов $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}x\text{WO}_3$ (а) и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

зом, концентрационная зависимость электропроводности имеет типичный для композитов с инертными нанодисперсными добавками куполообразный вид [14].

Зависимость проводимости композитов от давления кислорода

Для установления области электролитической проводимости исследуемых композитов была исследована зависимость проводимости композитов от парциального давления кислорода в газовой фазе, рис. 4.

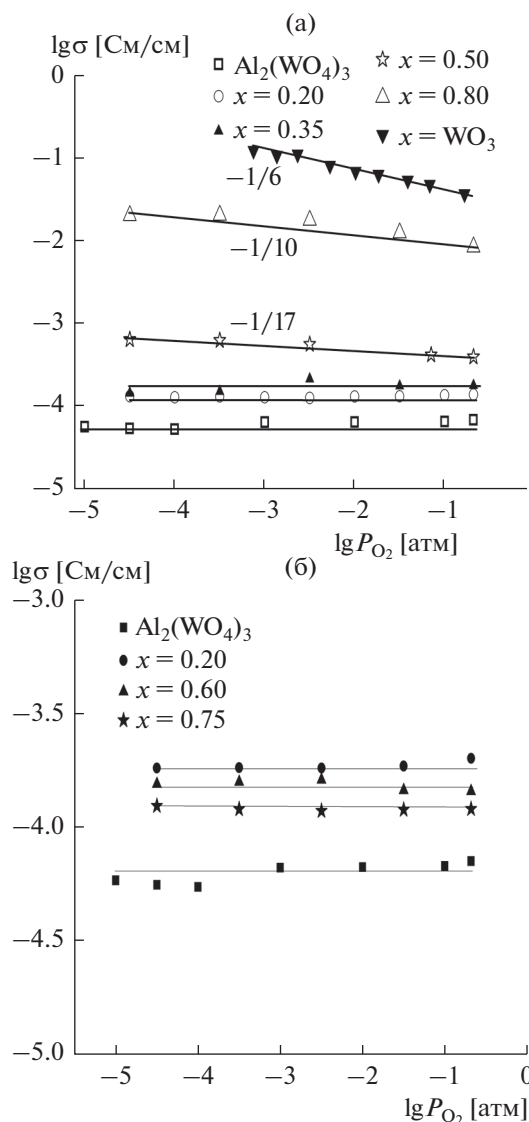


Рис. 4. Зависимость проводимости от давления кислорода в газовой фазе для композитов $Al_2(WO_4)_3 - xWO_3$ (а) и $Al_2(WO_4)_3 - xAl_2O_3$ (б), $T = 800^\circ C$.

Как видно из приведенных данных, для композитов $(1 - x)Al_2(WO_4)_3 - xWO_3$ в интервале $x = 0 - 35$ мол. % WO_3 ($\varphi = 0 - 10$ об. %) проводимость не зависит от P_{O_2} , показатель $1/m$ равен нулю, что указывает на чисто ионный характер проводимости. Далее с ростом $x(\varphi)$ значение $1/m$ изменяется от $-1/17$ ($x = 0.5$ мол. доли) до $-1/6$ (WO_3), что указывает на переход к смешанной, а затем чисто электронной проводимости, аналогичной характеру проводимости WO_3 . Напомним, что именно на составе $x = 0.5$ мол. доли WO_3 ($\varphi = 17$ об. %) заканчивается плато концентрационной зависимости и начинается линейный рост проводимости с увеличением концентрации WO_3 (рис. 3а).

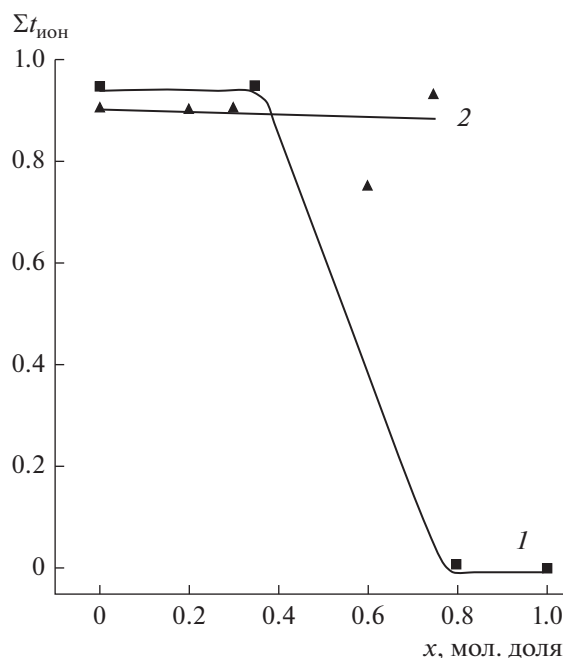


Рис. 5. Изотермические зависимости числа переноса ионов от состава композитов: $Al_2(WO_4)_3 - xWO_3$ (1) и $Al_2(WO_4)_3 - xAl_2O_3$ (2), $T = 800^\circ C$.

Для композитов $(1 - x)Al_2(WO_4)_3 - xAl_2O_3$ ($x = 0 - 75$ мол. %) также измерены зависимости проводимости от P_{O_2} (рис. 4б). Во всем исследуемом интервале составов проводимость не зависит от P_{O_2} , показатель $1/m$ равен нулю, что указывает на ионный характер проводимости.

Числа переноса по методу ЭДС

Для установления характера проводимости композитов было проведено также прямое определение суммы ионных чисел переноса методом ЭДС (рис. 5).

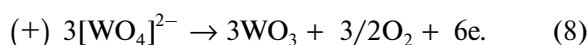
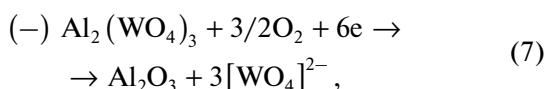
Как и ожидалось, проводимость композитов $(1 - x)Al_2(WO_4)_3 - xWO_3$ с $x < 0.35$ близка к чисто ионной: $\Sigma t_{ион} \approx 0.95$. Для композитов $(1 - x)Al_2(WO_4)_3 - xWO_3$ с $x \geq 0.8$ проводимость чисто электронная: $\Sigma t_{ион} \approx 0$, что также согласуется с результатами измерений $\sigma = f(P_{O_2})$, рис. 4а. Таким образом, порог перколяции электронной проводимости в композитах $(1 - x)Al_2(WO_4)_3 - xWO_3$ ($t_{ион} \leq 0.5$, $t_e \geq 0.5$) составляет $x_{порог} \geq 0.55$.

Проводимость композитов $(1 - x)Al_2(WO_4)_3 - xAl_2O_3$ является преимущественно ионной во всей области изученных составов: $\Sigma t_{ион} \approx 0.9$, что также согласуется с результатами исследования барических зависимостей электропроводности.

Определение природы подвижных носителей в $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и композите $0.9\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}0.1\text{WO}_3$ по методу Тубандта

Диаграммы изменения массы анодной и катодной секций в двухсекционных ячейках Тубандта показаны на рис. 6.

Во всех экспериментах наблюдали уменьшение массы катодной секции ячеек и увеличение анодной. Этот результат указывает на отрицательный заряд ионных носителей массы и их перенос в направлении Pt(+)-электрода. Согласно [9], изменение массы секций соответствует следующим электродным реакциям:



Ион $[\text{WO}_4]^{2-}$ движется от катода к аноду, при этом масса катода уменьшается. На аноде ион $[\text{WO}_4]^{2-}$ окисляется до WO_3 (визуально и методом РФА наблюдаем выделение WO_3 в анолите), тем самым увеличивается масса анодной секции. Таким образом, носителем заряда, с переносом которого связано изменение масс секций, является вольфрамат-ион.

Используя закон Фарадея и учитывая, что значение убыли массы катодной секции $\Delta m^{(-)}$ равно массе WO_3 , связанной с переносом ионов $[\text{WO}_4]^{2-}$, рассчитали числа переноса ионов $[\text{WO}_4]^{2-}$ по формуле (9) [9, 15]:

$$t_{\text{WO}_4^{2-}} = \frac{\Delta m^{(-)}}{M_{\text{WO}_3}} z_{\text{WO}_4^{2-}} \frac{F}{Q}, \quad (9)$$

где M_{WO_3} – молярная масса WO_3 , $z = 2$, Q – количество электричества, пропущенного через систему, F – число Фарадея.

Рассчитанное число переноса по уравнению (9) для вольфрамата алюминия $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ в среднем составило 3%, а для композита $0.9\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}0.1\text{WO}_3$ – 6%. Полученный результат является очень важным, поскольку указывает на то, что вольфрамат-ион $[\text{WO}_4]^{2-}$ не вносит определяющего вклада в электроперенос. Таким образом, как в вольфрамате алюминия, так и в композитах на его основе, электроперенос осуществляется преимущественно ионами кислорода, O^{2-} , что согласуется с результатами работ [9, 15].

Исследование морфологии композитов методом СЭМ–ЭДА

СЭМ – изображения спеченных брикетов композитов представлены на рис. 7а для компо-

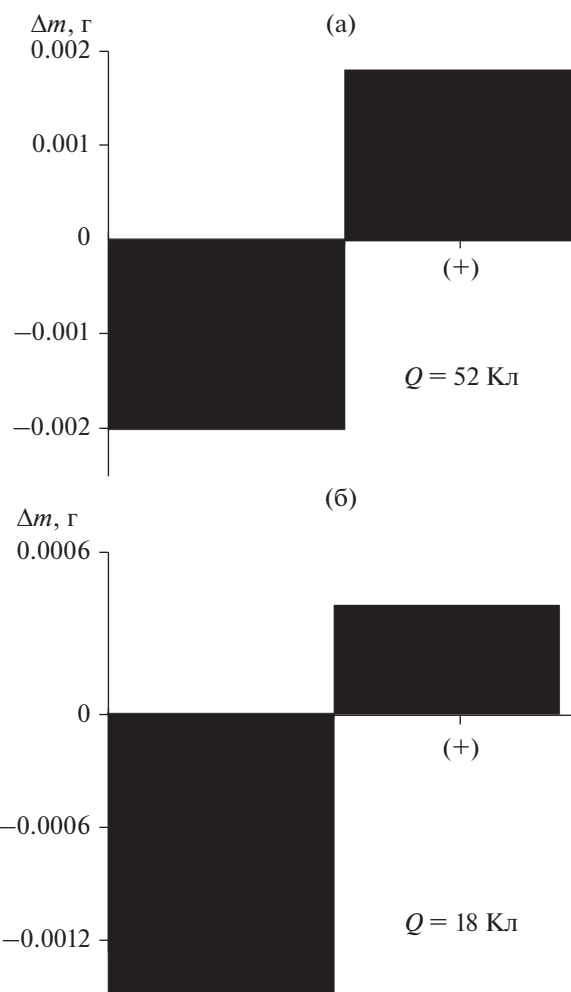


Рис. 6. Диаграммы изменения массы керамических дисков $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (а) и $0.9\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}0.1\text{WO}_3$ (б), $T = 800^\circ\text{C}$.

зита $0.9\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}0.1\text{WO}_3$ и 7б для $0.4\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}0.6\text{Al}_2\text{O}_3$.

Оба композита состоят из крупных зерен вольфрамата алюминия размером 10–20 мкм и мелких зерен дисперсной добавки – WO_3 размером 1–3 мкм и Al_2O_3 размером 0.1–0.5 мкм. Размер зерен дисперсной добавки существенно увеличился по сравнению с исходным (18 и 200 нм в нанопорошках Al_2O_3 и WO_3 , соответственно) вследствие процессов собирательной рекристаллизации при термической обработке композита.

Результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) поверхности зерен вольфрамата алюминия в композитах показали, что атомное соотношение $[\text{W}]/[\text{Al}] = 1.8$ в $0.9\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}0.1\text{WO}_3$; $[\text{W}]/[\text{Al}] = 1.5$ в $0.4\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}0.6\text{Al}_2\text{O}_3$, что близко к стехиометрическому значению (1.5) для вольфрамата алюминия. Определить соотношение

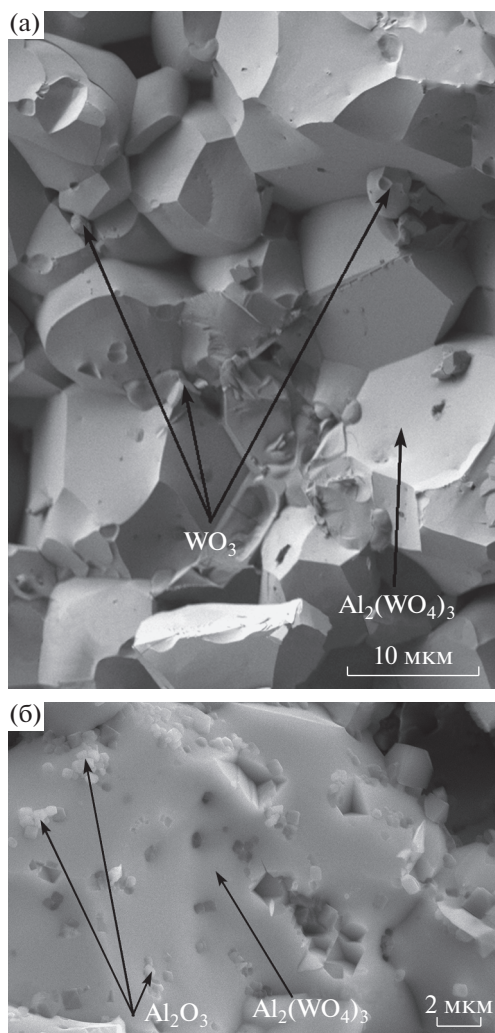


Рис. 7. СЭМ-изображение скола брикета $0.9\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-0.1\text{WO}_3$ (а) и $0.4\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

$[\text{W}]/[\text{Al}]$ на поверхности зерен Al_2O_3 и WO_3 не удалось вследствие их малого размера, при котором метод ЭДА не дает достоверного результата.

Интересным является следующее наблюдение: мелкие зерна Al_2O_3 , в отличие от WO_3 , буквально “проваливаются” в крупные зерна $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Последнее, вероятно, связано с высокой поверхностной энергией (γ) оксида алюминия (7.0×10^{-5} Дж/см²) по сравнению с γ других простых и сложных оксидов (например, $\gamma(\text{WO}_3) = 1.0 \times 10^{-7}$ Дж/см²) [16]. Разница в поверхностных энергиях контактирующих твердых веществ приводит к тому, что при достаточно высоких температурах, близких к температуре Таммана, происходит твердофазное растекание вещества с низкой γ по поверхности и границам зерен вещества с высокой γ . Хотя значения поверхностных энергий большинства сложных

оксидов, в частности $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, не известны, можно с большой долей вероятности предположить, что $\gamma(\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3) < \gamma(\text{Al}_2\text{O}_3)$, поэтому выгодно покрытие вольфрамом алюминия поверхности зерен Al_2O_3 . В данном конкретном случае это выглядит как поглощение мелких зерен оксида алюминия крупными зернами вольфрамата, в результате чего вся поверхность зерна Al_2O_3 оказывается покрыта $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом получены композитные системы следующих составов $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{WO}_3$ ($x = 0-0.8$) и $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0-0.75$). Полученные образцы охарактеризованы методом РФА и электронной микроскопией. Измерены температурные зависимости общей проводимости композитов, построены концентрационные зависимости проводимости. Методами Тубандта, ЭДС и измерения проводимости от давления кислорода в газовой фазе охарактеризована природа проводимости и ее динамика с ростом концентрации гетерогенной добавки.

Обнаружено, что в композитах $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{WO}_3$ отсутствует композитный эффект, т.е. введение до 17 об. % (50 мол. %) WO_3 не приводит к изменению электропроводности. Причиной такого поведения, вероятно, является разница в коэффициентах термического расширения [17]: поскольку у WO_3 КТР близок к нулю [18], а у $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ – отрицательный [19], то оксид вольфрама не растекается твердофазно по поверхности $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ с образованием проводящей интерфейсной фазы. Об этом свидетельствуют данные СЭМ–ЭДА (рис. 7а), согласно которым, во-первых, при добавлении всего 10 мол. % (2 об. %) WO_3 к $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ в композите уже видны зерна оксида вольфрама; во-вторых, на поверхности зерен $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ атомное соотношение $[\text{W}]/[\text{Al}] = 1.8$, т.е. сравнительно близко к стехиометрическому (1.5). Этот результат отличается от полученного ранее для метакомпозитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$, $(1-x)\text{BaWO}_4-x\text{WO}_3$, $(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{WO}_3$, в которых оксид вольфрама распределяется на поверхности зерен соответствующего вольфрамата щелочноземельного металла, образуя высокопроводящую микрофазу, в результате чего при малых добавках (1–5 мол. %) WO_3 зерна оксида вольфрама в композите отсутствуют, а поверхность вольфрамата, по данным ЭСХА, обогащена оксидом вольфрама. В системе $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-\text{WO}_3$ образуется статистический композит, в котором зерна вольфрамата алюминия и оксида вольфрама равномерно перемешаны, и электропроводность композита

определяется проводимостью основной фазы, т.е. той фазы, которой больше. В соответствии с этим получаем, что при добавке до 17 об. % WO_3 электропроводность композита близка к электропроводности вольфрамата алюминия, а при большем содержании добавки оксида вольфрама проводимость резко возрастает, закономерно приближаясь к проводимости оксида вольфрама. Аналогичную зависимость проводимости композита от содержания WO_3 получили авторы работ [17], исследовавших электропроводность композитов $(1-x)\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3\text{-xWO}_3$ и $(1-x)\text{In}_2(\text{WO}_4)_3\text{-xWO}_3$. Отсутствие композитного эффекта авторы также объясняли отрицательным КТР соответствующих вольфраматов.

В композитах $(1-x)\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-xAl}_2\text{O}_3$ гетерогенное допирование вольфрамата алюминия оксидом алюминия приводит к увеличению ионной проводимости на 0.5–0.8 порядка, аналогично другим композитным твердым электролитам, в которых с увеличением концентрации дисперсной добавки проводимость растет, проходит через максимум и затем уменьшается [14]. Рост проводимости композита при гетерогенном допировании, как правило, связан с резким увеличением концентрации дефектов на межфазной границе и хорошо объясняется в рамках теории пространственного заряда [14]. Другой возможной причиной возрастания проводимости композита является аморфизация вещества матрицы на границе с дисперсной добавкой [14]. В рамках настоящего исследования не представляется возможным установить, какая из двух вероятных причин является определяющей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность своим коллегам Д.В. Короне за организацию получения экспериментальных данных, Д.К. Кузнецову за съемку РЭМ, Н.В. Селезнёвой за съемку РФА. В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современная нанотехнология” УрФУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект 4.6653.2017/8.9.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishihara, T., *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, L.: Springer, 2009, 302 p.
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., Kostikov, and Yu.P., 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. Imanaka, N. and Tamura, S., Development of multivalent ion conducting solid electrolytes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2011, vol. 84, p. 353.
4. Imanaka, N., Kobayashi, Y., Tamura, S., and Adachi, G., Trivalent ion conducting solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 2000, vols. 136–137, p. 319.
5. Imanaka, N., Kobayashi, Y., Fujiwara, K., Asano, T., Okazaki Y., and Adachi, G., Trivalent rare earth ion conduction in the rare earth tungstates with the $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -type Structure, *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, p. 2006.
6. Zhou, Y., Adams, S., Rao, R.P., Edwards, D.D., Neiman, A., and Pestereva, N., Charge transport by polyatomic anion diffusion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, *Charge Chem. Materials*, 2008, vol. 20, p. 6335.
7. Zhou, Y., Rao, P., and Adams, S., Mechanism of defect formation and polyanion transport in solid scandium tungstate type oxides, *Chem. Monthly*, 2009, vol. 140, p. 1017.
8. Zhou, Y., Rao, P., and Adams, S., Intrinsic polyatomic defects in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, *Solid state ionics*, 2011, vol. 192, p. 34.
9. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Zhou, Y., Нечаев, Д.О., Котенева, Е.А., Vanec, K., Higgins, B., 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.]
10. Köhler, J., Kobayashi, Y., Imanaka, N., and Adachi, G., Electrical conductivity in $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites, *Solid State Ionics*, 1998, vols. 113–115, p. 553.
11. Самсонов, Г.В., Борисова, А.Л. *Физико-химические свойства окислов*. М.: Металлургия, 1978. 472 с. [Samsonov, G.V. and Borisova, A.L., *Physico-chemical properties of oxides* (in Russian), Moscow: Metallurgy, 1978, 472 p.]
12. Kotov, Yu., Azarkevich, E., Beketov, I., Demina, T., Murzakaev, A., and Samatov, O., *Key Eng. Materials. Trans. Tech. Publications, Switzerland*, 1997, vol. 137, p. 132.
13. Григорьева, Л.Ф. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов*, Л.: Наука, 1988. Ч. 4. 348 с. [Grigor'eva, L.F., *Phase diagrams of refractory oxides*, Leningrad: Nauka, 1988, Part 4, 348 p.]
14. Уваров Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с. [Uvarov, N.F. *Kompozitsionnye Tverdye Elektrolity*. SO

- RAN Novosibirsk, 2008. (Composite Solid Electrolytes).]
15. Пестерева, Н.Н., Вяткин, И.А., Лопатин, Д.А. Природа ионной проводимости в вольфраматах лантанидов со структурой “дефектного” шеелита. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1213. [Pestereva, N.N., Vyatkin, I.A., Lopatin, D.A., and Guseva, A.F., Nature of ionic conductivity of lanthanide tungstates with imperfect scheelite structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52. p. 1082.]
 16. Knözinger, H. and Taglauer, E., *Toward supported oxide catalyst via solid–solid wetting, A specialist periodical report, Catalysis*, 1993, vol. 10, 40 p.
 17. Нейман, А.Я., Карапетян, А.В., Пестерева, Н.Н. Проводимость композитных материалов на основе $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 (Me = Sc, In). *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 66. [Neiman, A.Ya., Karapetyan, A.V., and Pestereva, N.N., Conductivity of composite materials based on $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ and WO_3 (Me = Sc, In), *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50. p. 58.]
 18. Rosen, By.C., Banks, E., and Post, B., The thermal expansion and transitions of WO_3 , *Acta Cryst.*, 1956, vol. 9, p. 475.
 19. Jardim, P.M., Garcia, E.S., and Marinkovic, B.A., Young’s modulus, hardness and thermal expansion of sintered $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ with different porosity fractions, *Ceramics International*, 2016, vol. 42, p. 5211.