

УДК 544.623

## ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

© 2020 г. А. Ф. Гусева<sup>а</sup>, Н. Н. Пестерева<sup>а, \*</sup>, Е. Л. Востротина<sup>а</sup>,  
Д. Д. Отческих<sup>а</sup>, Д. А. Лопатин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [Natalie.Pestereva@urfu.ru](mailto:Natalie.Pestereva@urfu.ru)

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

После доработки 21.06.2019 г.

Принята к публикации 01.08.2019 г.

Исследована проводимость образцов на основе  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , полученных с помощью гомогенного (твердые растворы  $\text{Sm}_{2-x}\text{M}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ , где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}$ ) и гетерогенного (композиты  $(1-\varphi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\varphi\text{WO}_3$ ) допирования. Введение 1 мол. %  $\text{M}^{2+}$  в подрешетку  $\text{Sm}^{3+}$  приводит к увеличению проводимости в 1.5–2 раза; введение большего количества  $\text{M}^{2+}$  приводит к получению неоднородных образцов. Гетерогенное допирование кислородно-ионного проводника  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  оксидом вольфрама приводит к увеличению ионной проводимости более чем в 10 раз.

**Ключевые слова:** вольфрамат самария, кислородно-ионная проводимость, композит

**DOI:** 10.31857/S0424857020050035

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к высокотемпературным кислородно-ионным проводникам на основе простых и сложных оксидов продолжает привлекать внимание исследователей. Практически важные электролитические свойства таких материалов, могут быть использованы в первую очередь для разнообразных электрохимических устройств, включающих высокотемпературные топливные элементы (ТЭ), ион-проводящие мембраны, газовые сенсоры. Одним из способов получения твердых электролитов является гомогенное либо гетерогенное допирование. Метод гомогенного допирования гетеровалентными примесями широко используется для улучшения ионной проводимости, однако во многих случаях предел растворимости легирующей примеси в решетке оксидной матрицы мал. При высокой концентрации добавки проводимость твердого электролита может уменьшаться из-за ассоциации дефектов. В отличие от суперionных проводников, проводимость плохо проводящей керамики может быть увеличена путем гетерогенного допирования, т.е. добавления высокодисперсных, химически инертных веществ, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и т.д. Причиной повышения проводимости образующихся композитных материалов является участие в электропереносе границ зерен и интерфейсов, которые, в отличие от суперionных систем, являются маршрутами ускоренной миграции. На се-

годняшний день известно большое количество твердых растворов и композитных твердых электролитов различного типа [1–9], однако эффект увеличения ионной проводимости при гетерогенном допировании подробно исследован преимущественно для композитов с катионной проводимостью. В настоящей работе представлены результаты исследования проводимости твердых растворов и композитов, полученных на основе кислородно-ионного проводника  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  [10], имеющего низкую проводимость.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Синтез образцов

Твердые растворы  $\text{Sm}_{2-x}\text{M}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$  получали глицерин нитратным методом [11] из  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Композиты  $(1-\varphi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\varphi\text{WO}_3$ , (где  $\varphi = 0-0.66$  об. доли) получены механическим смешением на воздухе  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{WO}_3$ , взятых в соответствующих пропорциях, в среде этилового спирта.

Таблетирование исходных веществ и соответствующих смесей проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме. Брикетты ( $2 \times 10$  мм) спекали при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 ч, далее шлифовали до получения ровных плоскопараллельных поверхностей.

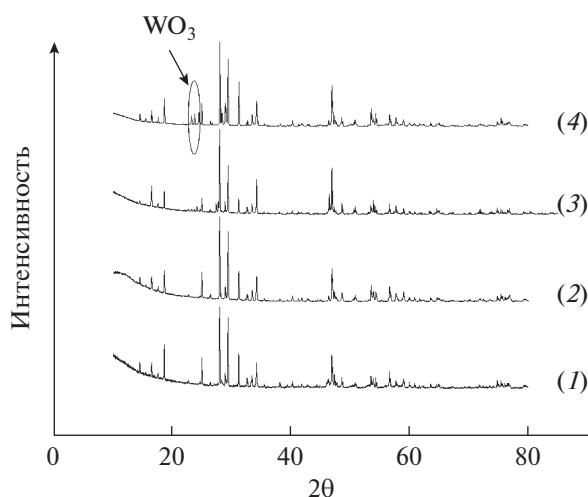


Рис. 1. Рентгенограммы  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (1), твердых растворов  $\text{Sm}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$  (2),  $\text{Sm}_{1.98}\text{Zn}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$  (3) и композита состава  $0.87\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.13\text{WO}_3$  (4).

Термогравиметрические исследования (ТГ) проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 PC LUXX с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 АЕОЛОС.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) были получены с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением.

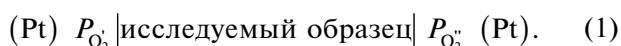
#### Измерение электропроводности

Проводимость вольфрамата самария, а также твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{M}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$  и композитов на его основе  $(1-\phi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\phi\text{WO}_3$  измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impedance 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°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  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ .

#### Определение чисел переноса методом ЭДС

Для определения чисел переноса ионов по методу ЭДС ( $\sum t_i$ ) была использована ячейка (1)



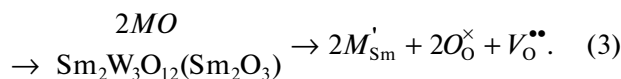
Для задания градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывался воздухом с помощью микрокомпрессора ( $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21$  атм), другой – кислородом ( $\text{P}_{\text{O}_2} = 1$  атм). Подачу газов к электродам осуществляли с постоянной скоростью. Изоляция электродных газовых пространств достигалась путем тщательной шлифовки и прижатия образца к алундовой трубке. Ионные числа переноса вычисляли по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E_m = \frac{RT}{4F} \sum t_i \ln \frac{\text{P}_{\text{O}_2}''}{\text{P}_{\text{O}_2}'}. \quad (2)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

$\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  принадлежит к структурному типу  $\alpha\text{-Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  ( $\alpha\text{-Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ ), который является производным от шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ), образованным при замене трех атомов кальция на два атома трехвалентного металла (так называемая структура “дефектного шеелита”), и может быть рассмотрен как упорядоченный дефектный вариант с утроенной ячейкой шеелита и одной вакансией  $\text{Me}^{3+}$ . Данные фазы обладают моноклинной сингонией (пространственная группа  $C2/c$  [12]).

Гетеровалентное (гомогенное) допирование приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий согласно уравнению (3),



Для этого мы использовали добавки ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (0.1120 нм) и  $\text{Zn}^{2+}$  (0.0900 нм) с радиусами близкими по величине к радиусу иона  $\text{Sm}^{3+}$  (0.1079 нм) [13].

#### Рентгенофазовый анализ

На рис. 1 представлены рентгенограммы  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , композита  $0.87\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.13\text{WO}_3$  и твердых растворов  $\text{Sm}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$ ,  $\text{Sm}_{1.98}\text{Zn}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$ . РФА показал однофазность вольфрамата самария и твердых растворов  $\text{Sm}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$ ,  $\text{Sm}_{1.98}\text{Zn}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$ . Введение большего количества кальция или цинка в подрешетку самария приводило к образованию неоднородных образцов, содержащих  $\text{MWO}_4$  и  $\text{WO}_3$ . Все исследуемые композиты состава  $\phi\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-(1-\phi)\text{WO}_3$  были двухфазными и содержали  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{WO}_3$ . Для примера на рис. 1 приведена рентгенограмма композита с  $\phi = 0.13$  (основные дифракционные максимумы оксида вольфрама на рисунке выделены овалом).

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  и твердых растворов на его основе

Вещество	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$ , град
$\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	7.711	11.504	11.448	109.525
$\text{Sm}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$	7.687	11.479	11.448	109.708
$\text{Sm}_{1.98}\text{Zn}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$	7.687	11.480	11.445	109.586

В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки исследуемых образцов, рассчитанные с помощью программы FullProf-2011. Как видно, при допировании Ca и Zn параметры элементарной ячейки практически не изменяются и близки к значениям, характерным для  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

*Термогравиметрические исследования*

ТГ-ДСК исследования, рис. 2, показали отсутствие тепловых эффектов в образцах  $\text{Sm}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$  и  $0.87\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.13\text{WO}_3$ , что соответствует данным об отсутствии полиморфных превращений и свидетельствует о термодинамической устойчивости во всей области исследуемых температур.

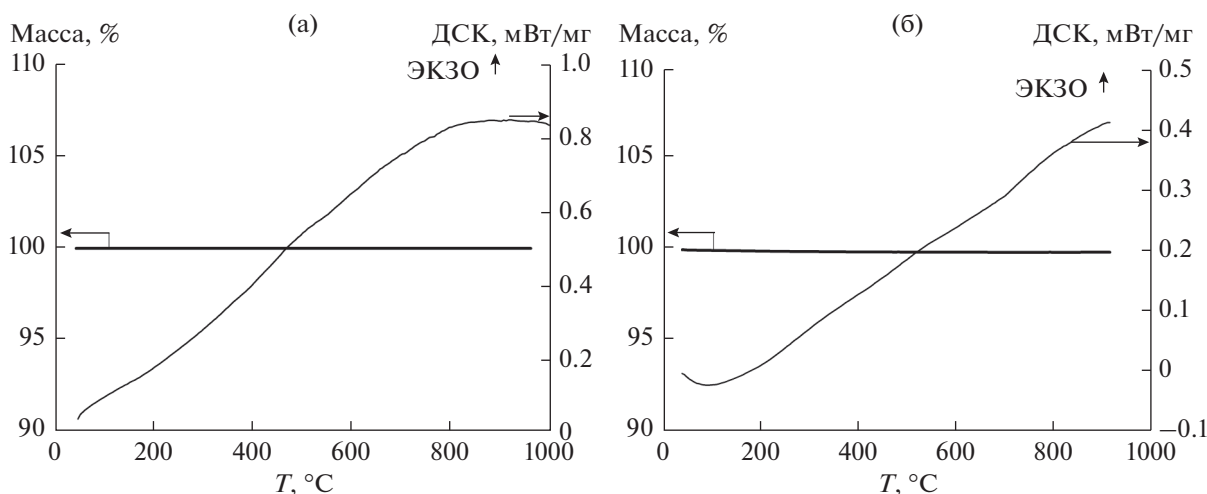
*Электротранспортные свойства твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{M}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$  и композитов  $(1-\phi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\phi\text{WO}_3$*

Проводимость  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Sm}_{2-x}\text{M}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$  и  $(1-\phi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\phi\text{WO}_3$  измерена методом электрохимического импеданса. Политермы проводимости вольфрамата самария, твердых растворов и композита представлены на рис. 3. Значения энергий активации проводимости всех образцов в температурном интервале 550–900°C

близки и составляют  $1.1 \pm 0.1$  эВ. Такое значение энергии активации электропроводности (близкое к 1 эВ) характерно для кислородно-ионных проводников [14], что косвенно свидетельствует о кислородно-ионной проводимости исследуемых объектов.

Как видно из рисунка, проводимость твердых растворов выше проводимости вольфрамата самария в 1.5–2 раза. Существенно увеличить кислородную проводимость вольфрамата самария путем гомогенного допирования ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в катионную подрешетку не удалось: малые количества допанта привели к незначительному росту проводимости, а при увеличении количества допанта образование твердых растворов не происходило.

Иной результат был получен при гетерогенном допировании вольфрамата самария оксидом вольфрама: введение небольших количеств гетерогенной добавки привело к резкому росту проводимости. Композит, содержащий 13 об. %  $\text{WO}_3$ , имеет проводимость в 10 раз выше, чем  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (рис. 3). Именно поэтому для сравнения с образцами, полученными гомогенным допированием, мы используем именно этот состав композита  $0.87\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.13\text{WO}_3$ .



**Рис. 2.** Результаты ТГ–ДСК-исследований образцов  $\text{Sm}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$  (а) и  $0.87\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.13\text{WO}_3$  (б).

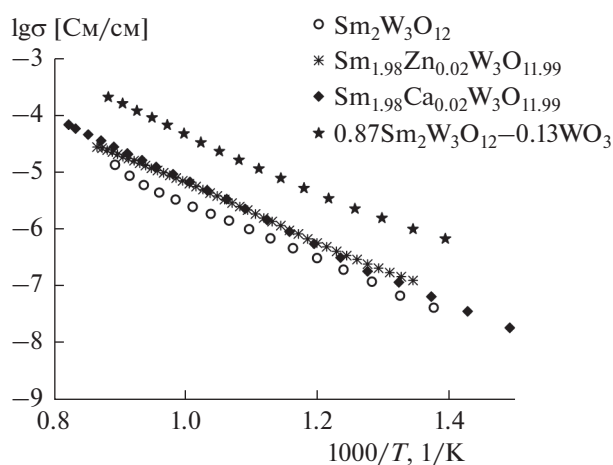


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности исследуемых образцов.

Зависимость электропроводности композитов от объемной доли  $\text{WO}_3$  представлена на рис. 4 (а). Как видно из рисунка, при увеличении содержания оксида вольфрама проводимость композитов  $(1 - \varphi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - \varphi\text{WO}_3$  растет, приближаясь к проводимости полупроводника  $\text{WO}_3$ . Для установления области электролитической проводимости композита были измерены числа переноса методом ЭДС и исследована зависимость проводимости композитов от парциального давления кислорода в газовой фазе ( $P_{\text{O}_2}$ ).

Концентрационная зависимость  $\Sigma t_{\text{ион}}$  композитов  $(1 - \varphi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - \varphi\text{WO}_3$  от объемной доли  $\text{WO}_3$  при  $T = 900^\circ\text{C}$  показана на рис. 4 (б). Ионные числа переноса  $t_{\text{ион}}$  композита  $0.87\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12} -$

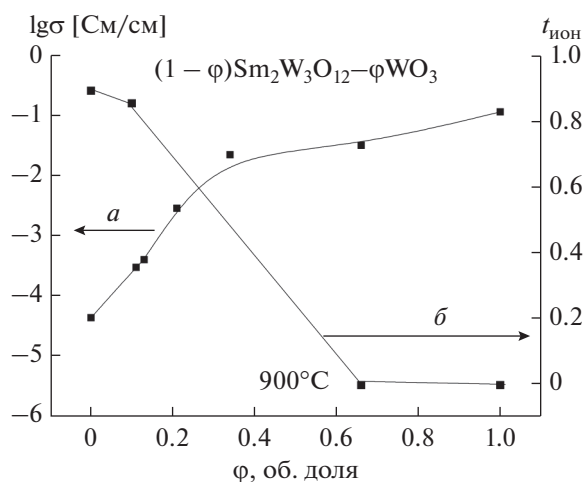


Рис. 4. Зависимость общей электропроводности и ионных чисел переноса от объемной доли оксида вольфрама в композитах  $(1 - \varphi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - \varphi\text{WO}_3$ .

$0.13\text{WO}_3$  составляют 0.85–0.9, далее при увеличении содержания  $\text{WO}_3$  в композите происходит резкий спад и  $\Sigma t_{\text{ион}}$  становится близкой к нулю. С учетом того, что ионные числа переноса для керамики, измеренные методом ЭДС, имеют заниженное значение, так как из-за открытой пористости брикетов кислород диффундирует через образец, можно полагать, что в композитах с объемным содержанием  $\text{WO}_3$   $\varphi \leq 0.13$  доминирует ионный перенос. Таким образом, область электролитической проводимости композита составляет 0–13 об. %  $\text{WO}_3$ .

К такому же результату приводят исследования зависимости проводимости от парциального давления кислорода (рис. 5). Проводимость вольфрамата самария, твердого раствора  $\text{Sm}_{1.98}\text{Zn}_{0.02}\text{W}_3\text{O}_{11.99}$  и композита  $0.87\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - 0.13\text{WO}_3$  не зависит от давления кислорода, что подтверждает ее ионный характер. Проводимость композитов, содержащих более 13 об. %  $\text{WO}_3$ , является электронной, о чем свидетельствует отрицательный наклон зависимости в координатах  $\lg(\sigma) - \lg(P_{\text{O}_2})$ .

“Композитный эффект” увеличения проводимости в композитной системе  $(1 - \varphi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - \varphi\text{WO}_3$  связан с увеличением концентрации дефектов на межфазной границе твердое|твердое и хорошо объясняется в рамках теории пространственного заряда [15]. Другой возможной причиной возрастания проводимости композита является аморфизация вещества матрицы на границе с дисперсной добавкой и образование высокотемпературной контактной неавтономной фазы, обладающей высокой ионной проводимостью [11, 16–18]. В рамках настоящего исследования не

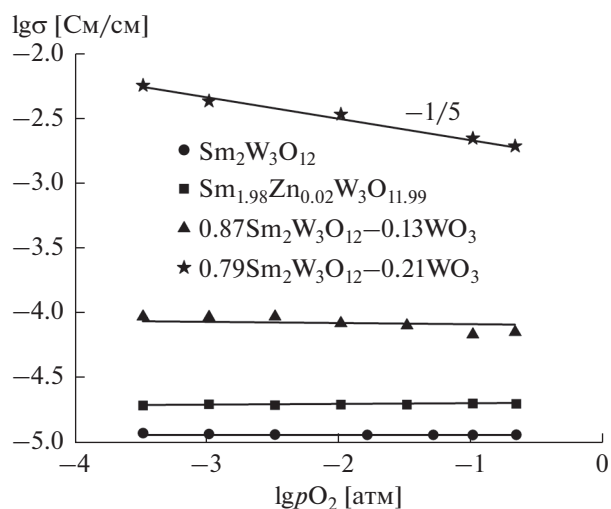


Рис. 5. Зависимости электропроводности от давления кислорода в газовой фазе.

представляется возможным установить, какая из двух вероятных причин является определяющей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез твердых растворов и композитов на основе  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . С помощью импедансной спектроскопии исследованы их электрические свойства. Методом ЭДС кислородно-воздушного гальванического элемента при  $T = 900^\circ\text{C}$  определены числа переноса ионов кислорода в композитной системе  $(1 - \varphi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - \varphi\text{WO}_3$ ,  $\varphi = 0 - 0.66$  ( $\varphi$  – объемная доля  $\text{WO}_3$  в композите). Показано, что в области малых добавок ( $\varphi \leq 0.13$ ) преобладает кислородно-ионная проводимость [10], что подтверждается и измерениями проводимости от давления кислорода в газовой фазе.

Гомогенное допирование приводит к увеличению концентрации вакансий кислорода в соответствии с уравнением (3), внедрение ионов кальция или цинка в подрешетку самария привело к незначительному увеличению электропроводности (1.5–2 раза).

Гетерогенное допирование позволило добиться гораздо лучших результатов: композиты  $(1 - \varphi)\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - \varphi\text{WO}_3$ , содержащие до 13 объемных процентов гетерогенной добавки  $\text{WO}_3$ , имели ионную проводимость в 10 раз выше, чем у чистого  $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект 4.6653.2017/8.9 с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликта интересов нет.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров, Н.Ф. Ионика наногетерогенных материалов. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 454. [Uvarov, N.F., Ionics of nanoheterogeneous materials, *Russ. Chem. Rev.*, 2007, vol. 76, p. 415.]
2. Ponomareva, V.G. and Lavrova, G.V., Effect of the excess protons on the electrotransport, structural and thermodynamic properties of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , *Solid State Ionics*, 2017, vol. 304. p. 90.
3. Mateyshina, Y., Slobodyuk, A., Kavun, V., and Uvarov, N., Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes  $\text{CsNO}_2 - \text{A}$  ( $\text{A} = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$ ), *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 196.
4. Mateyshina, Y. and Uvarov, N., The Effect of Oxide additives on the transport properties of cesium nitrite, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324. p. 1.
5. Кузьмин, А.В., Мещерских, А.Н., Горелов, В.П., Плаксин, С.В. Новые твердые электролиты  $\text{HfO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ . *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. С. 708. [Kuz'min, A.V., Meshcherskikh, A.N., Gorelov, V.P., and Plaksin, S.V., New solid electrolytes  $\text{HfO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ , *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, p. 751.]
6. Горелов, В.П., Балакирева, В.Б., Кузьмин, А.В. Ионная проводимость перовскитов  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$  ( $x = 0.03 - 0.20$ ) в водородсодержащих атмосферах. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1206. [Gorelov, V.P., Balakireva, V.B., and Kuz'min, A.V., Ion conductivity of perovskites  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$  ( $x = 0.03 - 0.20$ ) in hydrogen-containing atmospheres, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 1076.]
7. Зырянов, В.В., Уваров, Н.Ф., Улихин, А.С. Получение, структура и проводимость твердого электролита  $\text{Zr}_{0.86}\text{Sc}_{0.12}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{1.93}$ . *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. С. 981. [Zyryanov, V.V., Uvarov, N.F., and Ulikhin, A.S., Preparation, crystal structure, and electrical conductivity of the solid electrolyte  $\text{Zr}_{0.86}\text{Sc}_{0.12}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{1.93}$ , *Russ. J. Inorg. Mat.*, 2011, vol. 47, p. 888.]
8. Пonomарева, В.Г., Багрянцева, И.Н. Твердые растворы с суперпротонной проводимостью в системе  $\text{C}_5\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{C}_5\text{HSO}_4$ . *Неорган. материалы*. 2012. Т. 48. С. 231. [Ponomareva, V.G. and Bagryantseva, I.N., Superprotonic  $\text{C}_5\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{C}_5\text{HSO}_4$  solid solutions, *Inorg. Materials*, 2012, vol. 48, p. 187.]
9. Bagryantseva, I.N. and Ponomareva, V.G., Transport and structural properties of  $(1 - x)\text{CsHSO}_4 - x\text{KH}_2\text{PO}_4$  mixed compounds, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 250.
10. Pestereva, N., Guseva, A. Vyatkin, I., and Lopatin, D., Electrotransport in tungstates  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ), *Solid State Ionics*, 2017, vol. 301, p. 72.
11. Пестерева, Н.Н., Сафонова, И.Г., Нохрин, С.С., Нейман, А.Я. Влияние дисперсности  $\text{MeWO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) на интерфейсные процессы в ячейках  $(+/-)\text{WO}_3|\text{MeWO}_4|\text{WO}_3(-/+)$  и транспортные свойства метакомпозитных фаз. *Журн. неорган. химии*. 2010. Т.55. С. 940. [Pestereva, N.N., Safoнова, I.G., Nokhrin, S.S., and Neiman, A.Ya., Effect of  $\text{MWO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) Dispersion on the interfacial processes in  $(+/-)\text{WO}_3|\text{MWO}_4|\text{WO}_3(-/+)$  cells and transport properties of metacomposite phases, *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 55, p. 876.
12. Григорьева, Л.Ф. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов*, Л.: Наука, 1988. 348 с. [Grigor'eva, L.F., *State Diagrams of Systems of Refractory Oxides* (in Russian), Leningrad: Nauka, 1988. 348 p.]
13. Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distance in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr.*, 1976, vol. 32, p. 751.
14. 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), Moscow: Khimiya, 1978. 312 p.]

15. 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.]
16. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Шарафутдинов, А.Р. 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., and Sharafutdinov, A.R., Conduction and transport numbers in metacomposites  $\text{MeWO}_4\text{-WO}_3$  (Me = Ca, Sr, Ba), *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 598.]
17. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Ципис, Е.В. Поверхностная диффузия, миграция и сопряженные процессы на гетерофазных границах  $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ , (Me = Ca, Sr, Ba) *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 704. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., and Tsipis, E.V., Surface diffusion, migration, and conjugated processes at heterophase interfaces between  $\text{WO}_3$  and  $\text{MeWO}_4$  (Me = Ca, Sr, Ba), *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 672.]
18. 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  $\{(1-x)\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$  (Me = Sr, Ba;  $x = 0\text{-}0.55$ ), *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1305.]