

УДК 544.72.05:546.06

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ SiO_2 НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Sm}$)

© 2022 г. А. Ф. Гусева¹, Н. Н. Пестерева¹, *, Е. В. Пырлик¹, Д. В. Корона¹

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 04.10.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

В работе твердофазным методом получены композиты состава $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ и $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$. Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтверждены соответственно методами РФА и ТГ-ДСК. Методом СЭМ-ЭДА исследована морфология композитов. Изучены температурные и барические зависимости электропроводности композитов, установлен ее ионный характер. Обнаружен противоположный эффект гетерогенного допирования вольфраматов лантана и самария: добавление 1–5 мол. % нано- SiO_2 к $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к росту проводимости в 7 раз, тогда как аналогичное допирование $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к понижению электропроводности.

Ключевые слова: гетерогенное допирование, вольфрамат лантана, вольфрамат самария, наноксид кремния, композитный эффект проводимости, композитные твердые электролиты

DOI: 10.31857/S0002337X22060033

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение Лиангом [1, 2] в 1973 г. резкого роста ионной проводимости в результате гетерогенного допирования йодида лития оксидом алюминия инициировало интенсивные исследования гетерогенных твердых электролитов, которые уже нашли широкое применение в самых разных областях. В многочисленных исследованиях, проведенных с тех пор, показано, что проводимость ионпроводящих веществ (солей, простых и сложных оксидов) возрастает при гетерогенном допировании практически любыми оксидами достаточной степени дисперсности, причем чем меньше размер зерен гетерогенной добавки, тем больше композитный эффект проводимости. Чаще всего для синтеза композитов в качестве инертных добавок используют высокодисперсные оксиды алюминия и кремния — относительно дешевые и доступные реактивы, обычно используемые в качестве гетерогенных носителей катализаторов или сорбентов. К настоящему моменту хорошо изучены свойства катионных композитных твердых электролитов, в то время как свойства анионных — в гораздо меньшей степени.

Получение и исследование свойств гетерогенных твердых O^{2-} -электролитов является актуальной задачей материаловедения. Композиты с вы-

сокой ионной проводимостью могут представлять интерес как потенциальные детекторы элементарных частиц, твердооксидные топливные элементы, перспективные электролитные системы, сенсорные, лазерные, каталитические и оптические материалы.

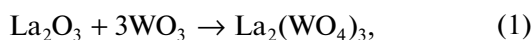
Вольфраматы трехвалентных металлов $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ со структурой дефектного шеелита, как было показано ранее [3], являются кислородно-ионными проводниками, но их проводимость недостаточно высока, чтобы эти вещества нашли применение как твердые электролиты.

С целью улучшения ионной проводимости $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ в настоящей работе предпринята попытка гетерогенного допирования вольфраматов лантана и самария наноксидом кремния SiO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольфраматы лантана и самария синтезировали по керамической технологии. Оксиды лантана и самария предварительно отжигали при температуре 1100°C , а оксид вольфрама — при 500°C в течение 4 часов для удаления структурной воды. Оксиды РЗЭ (La_2O_3 , Sm_2O_3) и WO_3 , квалификации “ос. ч.”, взятые в соответствующих пропорциях, перетирали в агатовой ступке с добавлени-

ем этилового спирта и отжигали, последовательно увеличивая температуру с 700 до 1000°C с промежуточными перетираниями; время отжига на каждой стадии составляло от 10 до 30 ч. Синтезы проводили на воздухе согласно уравнениям



Композиты состава $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ и $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$, где x – мольная доля SiO_2 , были получены механическим смешением порошков $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Sm}$) и нано- SiO_2 (коммерческое название Aerosil-300, компания Degussa) с содержанием SiO_2 99.9%. По данным производителя [4], удельная площадь поверхности нанопорошка составляет 300 м²/г, а средний размер частиц 7 нм. Предварительно перетертые смеси вольфраматов и SiO_2 прессовали в брикеты диаметром 10 и толщиной 2 мм под давлением 60 МПа, затем спекали в течение 12 ч при 1000°C. Относительная плотность, определенная по геометрическим параметрам и массе, варьировалась в пределах 70–85% для $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ и 84–91% для $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ в зависимости от содержания SiO_2 . Пористые Pt-электроды наносили на торцевую поверхность брикетов, используя суспензию платиновой черни в органическом растворителе, и отжигали при 1000°C в течение 1 ч.

Однофазность синтезированных вольфраматов $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и двухфазность композитов $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$, $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ подтверждены методом РФА на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в CuK_α -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА с шагом 0.05°, со скоростью одна точка в секунду в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$. Полученные рентгенограммы были обработаны с помощью FullProfSuite с точностью определения 5%.

Электропроводность композитов $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$, $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$, где $x = 0-0.6$, была измерена методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Immittance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 600–950°C. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе измеряли в изотермических условиях в интервале $p_{\text{O}_2} = 10^{-5} - 0.21$ атм. Давление кислорода устанавливали и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

ТГ- и ДСК-исследования проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 PC LUXX с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 AEOLOS в алундовых тиглях в режиме нагрева от 40 до 1180°C в атмосфере аргона. Скорость изменения температуры составляла 10°C/мин.

Исследования морфологии и элементного состава сколов брикетов композитов были выполнены методом сканирующей электронной микроскопии в совокупности с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДА) на электронных микроскопах AURIGA Cross Beam и Tescan VEGA 3. Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов (режим BES) и вторичных электронов (режим SEI).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа показано, что вольфраматы лантана и самария получены однофазными. На рис. 1 представлены рентгенограммы исходного нано- SiO_2 (а) и композитов состава $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-0.7\text{SiO}_2$ (б), $0.5\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-0.5\text{SiO}_2$ (в).

Рентгенограмма SiO_2 представлена размытым максимумом при $2\theta = 22.0^\circ$, который характерен для аморфного SiO_2 (JCPDS № 29-0085), а также рефлексами кварца: $2\theta = 28.7^\circ$, 33.3° (JCPDS № 83-540). На рентгенограмме композитов $0.3\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-0.7\text{SiO}_2$, $0.5\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-0.5\text{SiO}_2$ имеются все рефлексы вольфраматов лантана и самария; основные из них для $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$: $2\theta = 27.2^\circ$, 28.6° , 33.2° (PDF-2 № 01-083-6027), для $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$: $2\theta = 27.8^\circ$, 29.1° , 33.3° (PDF-2 № 00-023-0525). Основные рефлексы оксида кремния ($2\theta = 22.0^\circ$, 28.7° , 33.3°) совпадают с основными рефлексами вольфраматов (на рис. 1 показаны стрелками). Рефлексы посторонних фаз на рентгенограммах композитов не обнаружены, что указывает на отсутствие взаимодействия между компонентами.

ТГ-анализ показал неизменность массы композитов во всем температурном интервале (рис. 2).

Методом ДСК не зафиксировано тепловых эффектов во всей области исследуемых температур. Это подтверждает отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов в исследуемом температурном интервале и свидетельствует об их термодинамической стабильности.

Полимеры проводимости композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ и $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ представлены на рис. 3.

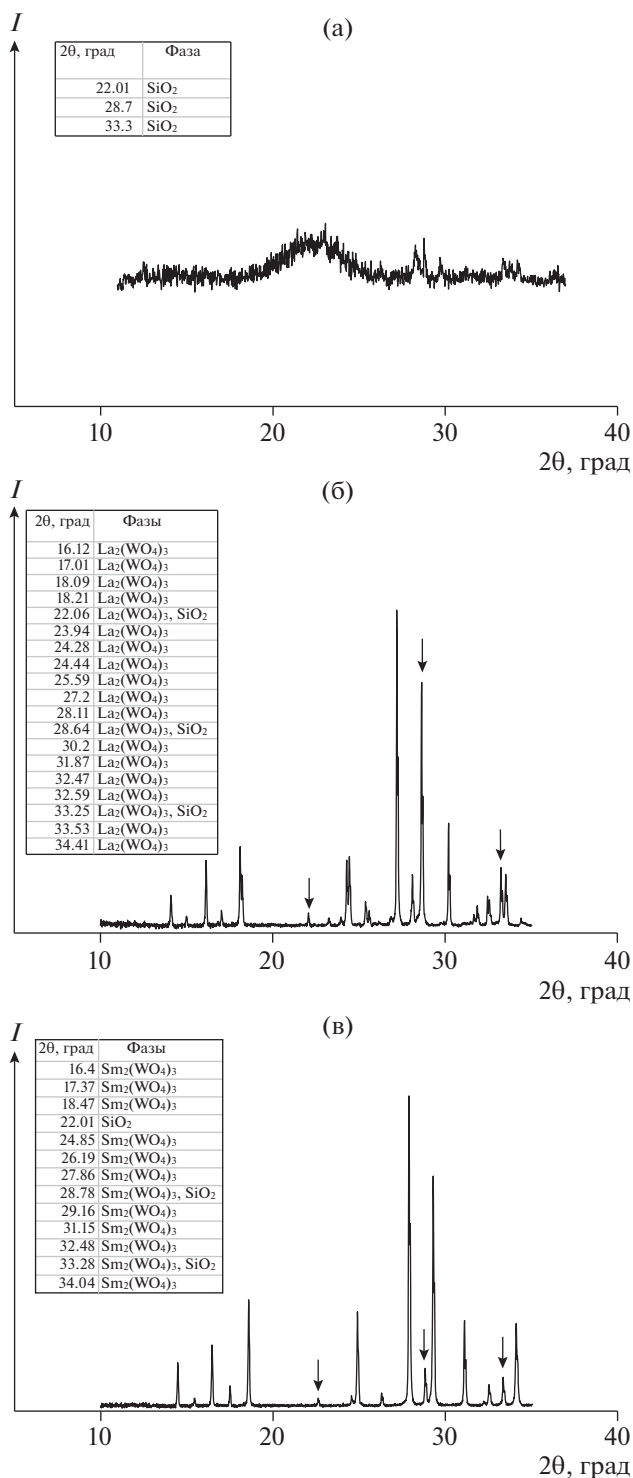


Рис. 1. Рентгенограммы SiO₂ (а) и композитов состава 0.3La₂(WO₄)₃-0.7SiO₂ (б), 0.5Sm₂(WO₄)₃-0.5SiO₂ (в).

В обеих исследованных системах E_a проводимости композитов близка к энергии активации матрицы – Sm₂(WO₄)₃ или La₂(WO₄)₃ и приблизительно равна 1 эВ (значение, характерное для кислородно-ионных твердых электролитов [5]).

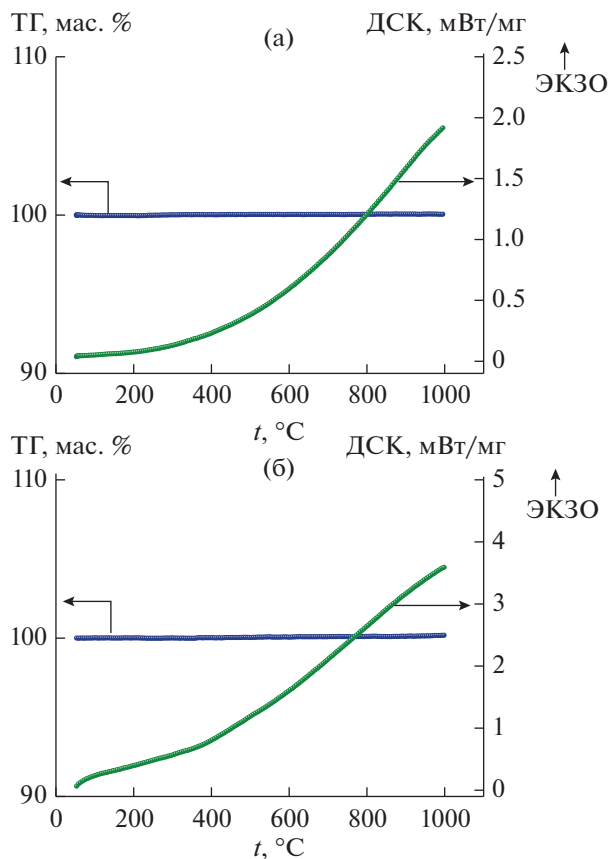


Рис. 2. Данные ТГ-ДСК для композитов состава 0.5La₂(WO₄)₃-0.5SiO₂ (а) и 0.5Sm₂(WO₄)₃-0.5SiO₂ (б).

Для подтверждения ионного характера проводимости композитов исследована зависимость их электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 4).

Видно, что проводимость композитов $(1 - x)La_2(WO_4)_3-xSiO_2$ и $(1 - x)Sm_2(WO_4)_3-xSiO_2$ с разным содержанием SiO₂ не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер. Можно предположить, что это кислородно-ионная проводимость, т.к. вольфраматы лантана и самария (выполняющие роль матрицы композита) характеризуются кислородно-ионной проводимостью [6], а оксид кремния является диэлектриком [7].

Зависимости проводимости композитов $(1 - x)Sm_2(WO_4)_3-xSiO_2$ и $(1 - x)La_2(WO_4)_3-xSiO_2$ от мольного содержания дисперсной добавки SiO₂ представлены на рис. 5. Видно, что концентрационные зависимости проводимости для двух исследованных систем имеют различия на начальном участке. Для композита La₂(WO₄)₃/SiO₂ (рис. 5а) концентрационная зависимость имеет вид кривой с максимумом, соответствующим 1–5 мол. % SiO₂.

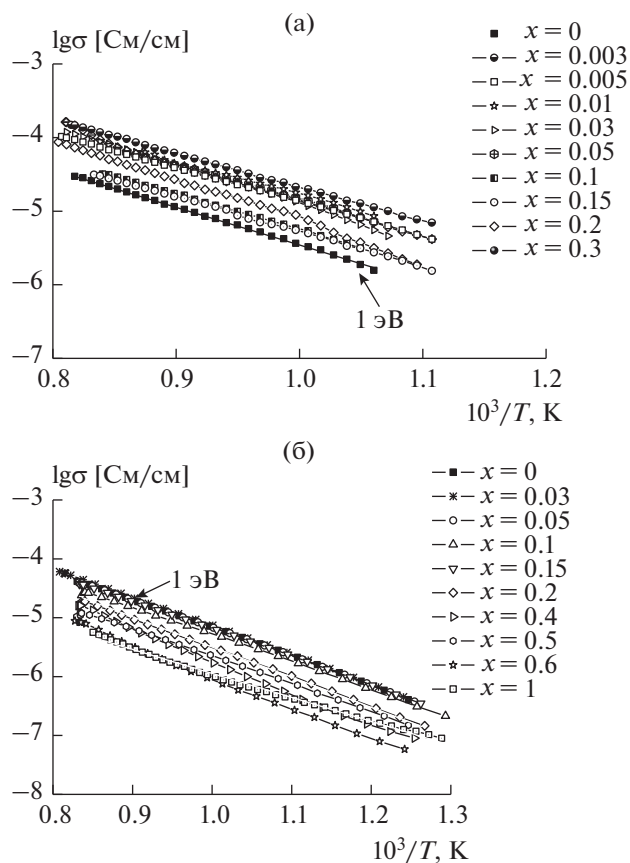


Рис. 3. Политермы электропроводности композитов $(1-x)\text{M}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$: $\text{M} = \text{La}$ (а), Sm (б).

При добавлении всего 1 мол. % SiO_2 электропроводность возрастает приблизительно в 6–7 раз. При больших концентрациях оксида кремния проводимость композита плавно уменьшается, достигая значения, характерного для SiO_2 . Такой вид концентрационной зависимости (кривая с максимумом) характерен для систем ионный проводник-диэлектрик и многократно описан в литературе [8–12]. Одна из теорий, объясняющих рост ионной проводимости при добавлении к ионному проводнику инертной гетерогенной добавки – теория пространственного заряда [13], суть которой состоит в том, что на межфазных границах твердый электролит/дисперсная добавка резко увеличивается концентрация дефектов, вследствие чего повышается проводимость. Отметим, что энергия активации проводимости композита $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ близка по величине к E_a для матрицы $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис. 3а), что считается одним из фактов, подтверждающих применимость модели пространственного заряда к объяснению механизма проводимости композитов [8, 9].

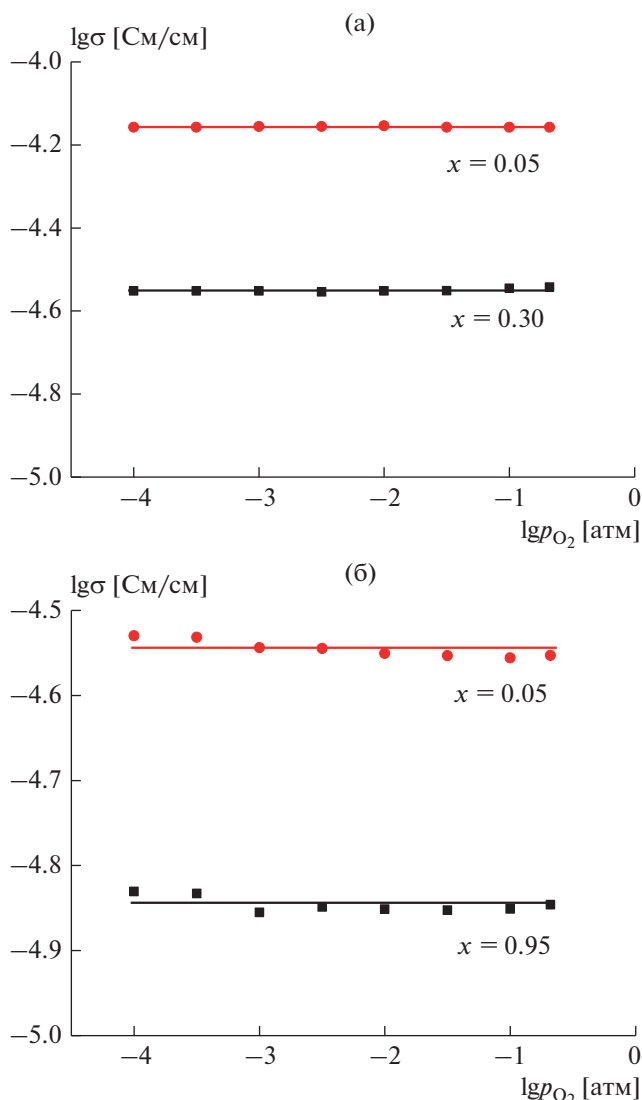


Рис. 4. Зависимости проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе (воздухе) для композитов $(1-x)\text{M}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ при температуре 880°C : $\text{M} = \text{La}$ (а), Sm (б).

Однако концентрационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ имеет некоторые особенности, отличающие ее от ранее полученных зависимостей для систем ионная соль-диэлектрик, описанных в работах [8–12]. Во-первых, максимум проводимости достигается при очень низком содержании дисперсной добавки (1–5%). Во-вторых, максимум имеет форму пика. В работе [14] для системы $\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$ получена концентрационная зависимость проводимости, подобная таковой для композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ (рис. 6).

Резкий рост проводимости композита $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ при добавлении всего 3% SiO_2 ав-

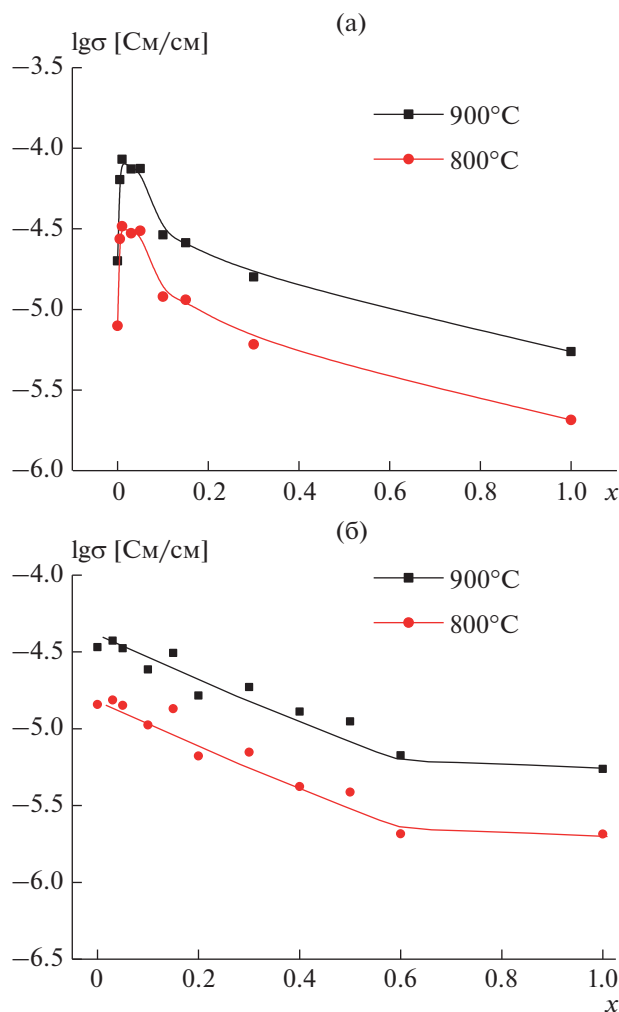


Рис. 5. Концентрационные зависимости электропроводности композитов $(1-x)\text{M}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$; $M = \text{La}$ (а), Sm (б).

торы [14] объяснили твердофазным растеканием вольфрамата кальция по поверхности зерен SiO_2 . По-видимому, подобное явление характерно и для композита $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$. Кремнезем – тугоплавкое вещество с высокой поверхностной энергией ($\gamma = 68 \text{ Дж/м}^2$ [15]), поэтому твердофазное растекание по его поверхности других твердых веществ весьма вероятно. Поскольку размер зерен мелкодисперсного кремнезема (7 нм) сравним с толщиной межзеренного пограничного слоя, которая широко варьируется для разных материалов (0.1–10 нм [16, 17]), возможно, что такие мелкие частицы могут проникать через поверхность зерен вольфраматов металлов, “обволакиваться” ими, образуя специфический поверхностный слой, состоящий из мелких зерен диоксида кремния, покрытых вольфрамом лантана (рис. 7).

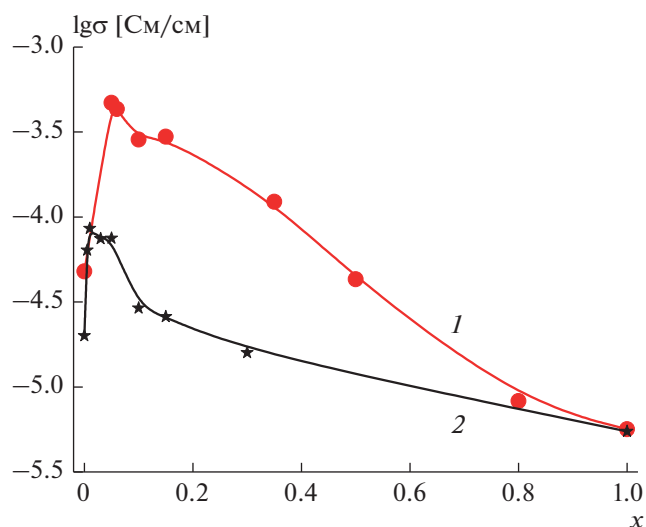


Рис. 6. Сравнение концентрационных зависимостей проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ (1) и $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ (2) ($t = 900^\circ\text{C}$).

При небольшом содержании оксида кремния $x < x_{\text{max}}$ (x_{max} – мольная доля SiO_2 в композите, при которой электропроводность максимальна) происходит поглощение вольфрамом лантана зерен SiO_2 и в приповерхностной области $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ появляются отдельные изолированные зерна SiO_2 . При полном заполнении внутренней поверхности зерен вольфрамата лантана мелкими зернами SiO_2 (при $x = x_{\text{max}}$) образуется связно-дисперсная система с высокой ионной проводимостью (матрично-распределенная система [18]), в которой межфазная граница $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ играет роль связной матрицы. Композит такого строения обладает максимальной проводимостью. При дальнейшем увеличении содержания оксида кремния в композите (при $x > x_{\text{max}}$) SiO_2 создает промежуточную прослойку между слоями микрофазы, образуя индивидуальную фазу, т.е. отдельные мелкие зерна SiO_2 . При этом происходят разрыв связности высокопроводящей микрофазы зернами диэлектрика и, как следствие, уменьшение проводимости.

Исходя из среднего размера зерен $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (15 мкм) и SiO_2 (7 нм) был проведен расчет содержания оксида кремния в композите x_{max} , при котором полностью заполняется внутренняя поверхность зерен вольфрамата лантана зернами SiO_2 ; $x_{\text{max}} \approx 2\%$. Несмотря на оценочный характер расчета (порошки исходных компонентов не являются монодисперсными, зерна не имеют идеальной сферической формы), это значение близко к полученному экспериментально (1–5%), что сви-

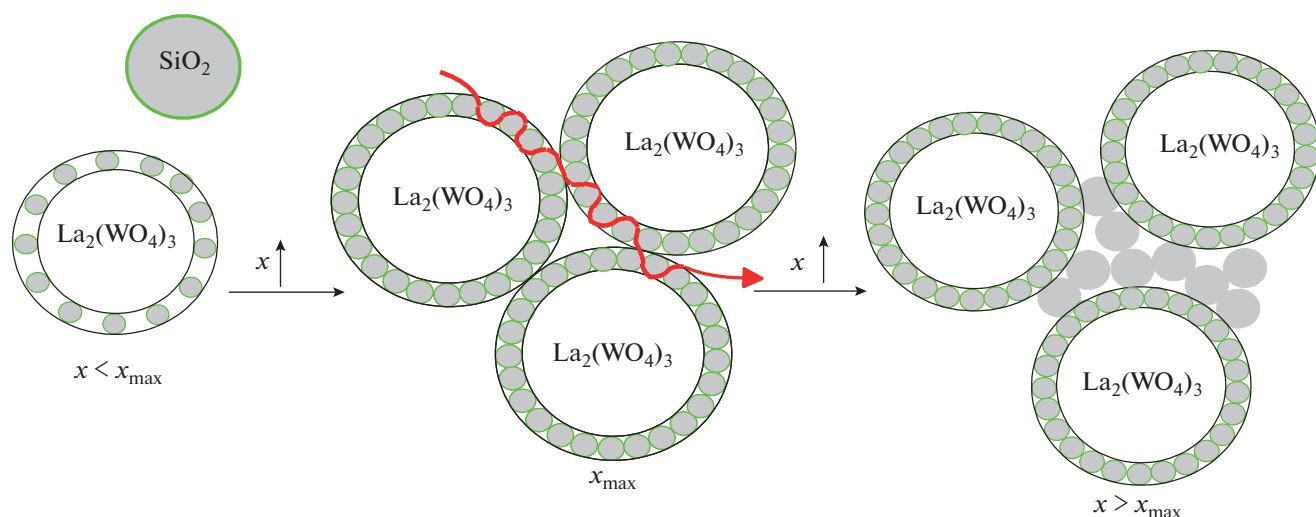


Рис. 7. Схема процессов, происходящих при последовательном увеличении содержания дисперсной добавки в композите $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$.

детельствует о правильности выбранной для описания композита модели.

В пользу данной модели свидетельствуют также прямые наблюдения методом СЭМ поглощения мелких зерен дисперсной добавки крупными зернами вольфрамата: по данным [19], мелкие зерна оксида алюминия “втягиваются” в крупные зерна вольфрамата алюминия.

Таким образом, в данной системе имеет место композитный эффект ионной проводимости — резкое ее возрастание при добавлении небольшого количества инертной гетерогенной добавки.

Система $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\text{SiO}_2$ ведет себя как обычная двухфазная система: проводимость композита $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ представляет аддитивную величину, являющуюся средней суммой проводимостей компонентов системы в определенных соотношениях. С увеличением содержания диоксида кремния электропроводность монотонно уменьшается, достигая значения, равного проводимости SiO_2 . Композитный эффект в данной системе отсутствует.

Для выяснения причины разного поведения сходных исследуемых систем исследована морфология композитов $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ и $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ методом СЭМ-ЭДА (рис. 8).

На СЭМ-изображениях композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ и $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ видны крупные зерна вольфраматов РЗЭ (средний размер зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ — 5 мкм, средний размер зерен $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ — 15 мкм) и мелкие зерна SiO_2 (средний размер — 40 нм). Размер зерен SiO_2 в композитах больше, чем в исходном нанопорош-

ке (7 нм) вследствие рекристаллизации при спекании композитов, однако наноразмерность сохраняется. ЭДА-спектр показывает наличие всех элементов (РЗЭ, W, Si) в композитах. В разных точках (спектры 103–106) несколько отличается содержание Si. В месте скопления мелких зерен SiO_2 (спектры 105, 106) содержание Si выше. Атомное соотношение W/РЗЭ ≈ 1.5 , что соответствует стехиометрическому.

С увеличением содержания оксида кремния картина качественно не меняется, закономерно увеличивается лишь количество мелких зерен SiO_2 . Основное различие в морфологии композитов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ — в плотности керамики. По сравнению с $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ керамика $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ более рыхлая, пористая, зерна матрицы $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ неплотно прилегают друг к другу. Эти наблюдения согласуются с результатами определения эффективной плотности. При одинаковых условиях получения брикеты композитов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ оказались более плотными (средняя эффективная плотность 88%), чем $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ (средняя эффективная плотность 74%).

Возможно, низкая эффективная плотность брикетов композитов $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ и является основной причиной отсутствия композитного эффекта в данной системе. Для того чтобы он реализовался, необходимо наличие сплошной высокопроводящей границы раздела фаз матрица/дисперсная добавка. Для этого требуется плотная керамика и равномерное распределение гетерогенной добавки по всему объему композита. По-видимому, недостаточная плотность ке-

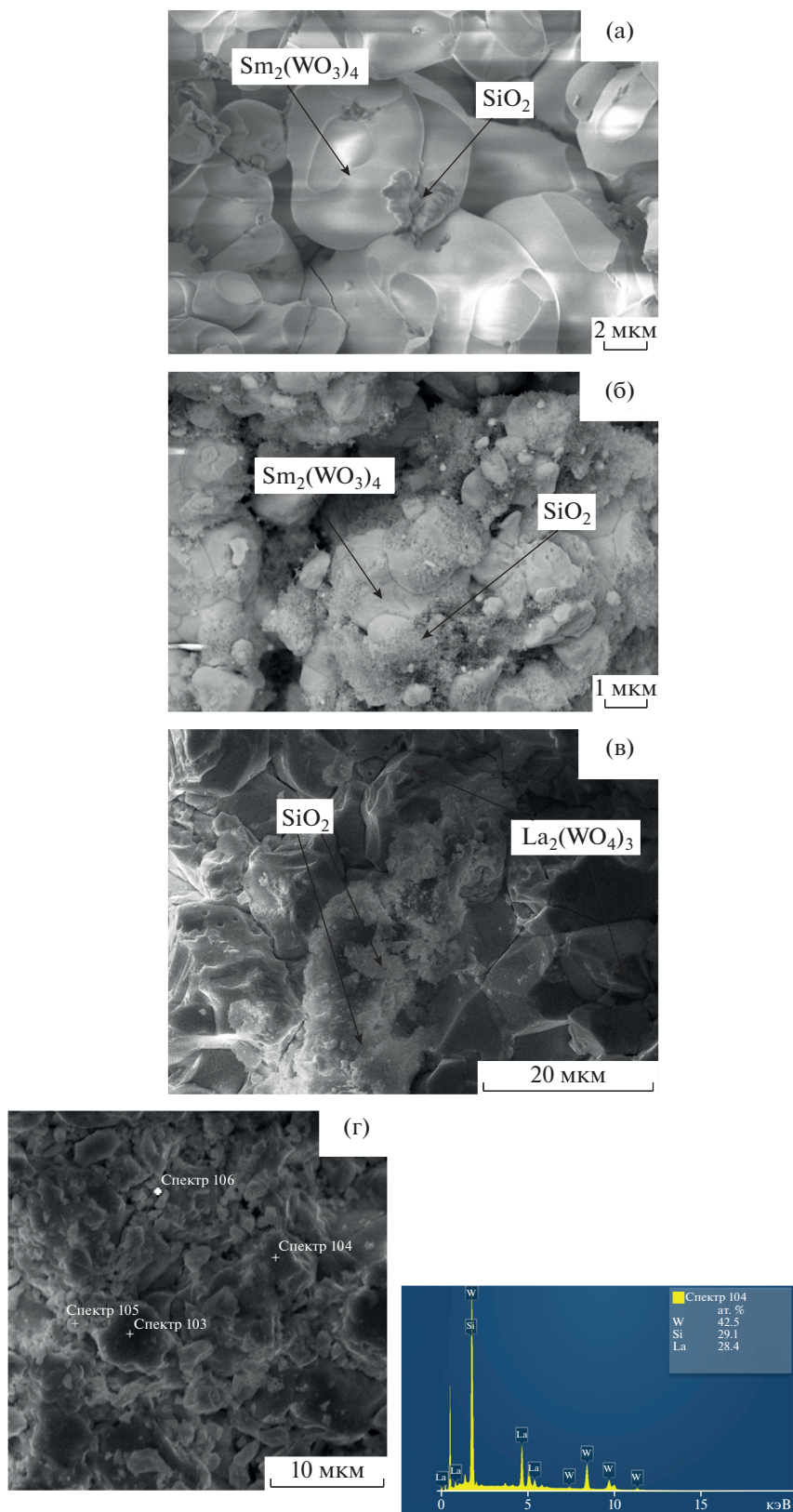


Рис. 8. СЭМ-изображения сколов брикетов композитов $0.97\text{Sm}_2(\text{WO}_3)_4-0.03\text{SiO}_2$ (а), $0.50\text{Sm}_2(\text{WO}_3)_4-0.50\text{SiO}_2$ (б), $0.97\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-0.03\text{SiO}_2$ (в) и результаты ЭДА композита $0.80\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-0.20\text{SiO}_2$ (г).

рамики $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ сделала невозможным образование сплошной проводящей матрицы межфазных границ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние концентрации дисперсной добавки SiO_2 на электропроводность композитов состава $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ и $(1-x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$. Несмотря на схожесть строения и физико-химических свойств матрицы композитов – вольфраматов РЗЭ, обнаружен противоположный эффект гетерогенного допирования вольфраматов лантана и самария: добавление 1–5 мол. % нано- SiO_2 к $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к росту проводимости в 7 раз, тогда как аналогичное гетерогенное допирование $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к понижению электропроводности. Композитный эффект увеличения проводимости в композите $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ объясняется образованием связно-дисперсной системы с высокой ионной проводимостью, в которой межфазная граница $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$ играет роль связной матрицы. Отсутствие аналогичного эффекта в композите $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\text{SiO}_2$, вероятно, связано с недостаточно высокой плотностью керамики, что препятствует образованию сплошной проводящей матрицы межфазных границ. Таким образом, помимо прочих факторов (высокая дисперсность гетерогенной добавки, достаточно высокая ионная проводимость матрицы), плотность керамики композита также имеет значение для реализации композитного эффекта проводимости.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта АААА-А20-120061990010-7.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования РФ (Проект 075-15-2021-677).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liang C.C.* Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1973. V. 120. № 10. P. 1289–1292.
2. *Liang C.C., Joshi A.V., Hamilton N.E.* Solid-State Storage Batteries // *J. Appl. Electrochem.* 1978. V. 8. P. 445–454.
3. *Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Zhou Ю.У., Нечаев Д.О. и др.* Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $\text{Me}^{2+}\{\text{WO}_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $\text{Me}\{\text{WO}_4\}^{3+}$ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта // *Электрохимия.* 2013. Т. 49. № 7. С. 999–1012. <https://doi.org/10.7868/S0424857012120092>
4. *Technical Bulletin Fine Particles N 11, Basic Characteristics of Aerosil Fumed Silica, 4th ed.* Essen: Evonik, 2003.
5. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
6. *Пестерева Н.Н., Вяткин И.А., Лопатин Д.А., Гусева А.Ф.* Природа ионной проводимости в вольфраматах лантанидов со структурой “дефектного шеелита” // *Электрохимия.* 2016. Т. 52. № 11. С. 1213–1220. <https://doi.org/10.7868/S0424857016110098>
7. *Самсонов В.Г.* Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1969. С. 456.
8. *Maier J.* Ionic Conduction in Space Charge Regions // *Prog. Solid State Chem.* 1995. V. 23. P. 171–263. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00004-e](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-e)
9. *Gregori G., Merkle R., Maier J.* Ion Conduction and Redistribution at grain Boundaries in Oxide Systems // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 89. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.009>
10. *Agrawal R.C., Gupta R.K.* Superionic Solid: Composite Electrolyte Phase – an Overview // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. P. 1131. <https://doi.org/10.1023/A:1004598902146>
11. *Uvarov N.F.* Composite Solid Electrolytes: Recent Advances and Design Strategies // *J. Solid State Electrochem.* 2011. V. 15. P. 367.
12. *Yaroslavtsev A.B.* Composite Materials with Ionic Conductivity: from Inorganic Composites to Hybrid Membranes // *Russ. Chem. Rev.* 2009. V. 78. № 11. P. 1013.
13. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
14. *Guseva A., Pestereva N., Otchekikh D., Kuznetsov D.* Electrical properties of $\text{CaWO}_4\text{--SiO}_2$ Composites // *Solid State Ionics.* 2021. V. 364. Art. 115626. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626>
15. *Wong P.L., Li X.M., Guo F.* Evidence of Lubricant Slip on Steel Surface in EHL Contact // *Tribol. Int.* 2013. V. 61. P. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.12.009>
16. *Uvarov N.F.* Composite Solid Electrolytes: Recent Advances and Design Strategies // *J. Solid State Electrochem.* 2011. V. 15 P. 367. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4>
17. *Wen S., Liu Q.* High Resolution Electron Microscopy Investigations of Interface and Other Structure Defects in Some Ceramics // *Microsc. Res. Tech.* 1998. V. 40. P. 177–186. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0029\(19980201\)40:3<177::aid-jemt2>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0029(19980201)40:3<177::aid-jemt2>3.0.co;2-s)
18. *Укие Е.А., Букун Н.Г.* Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
19. *Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Отческих 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. № 6. С. 718–726. <https://doi.org/10.1134/S0424857019060094>