

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72.05:546.06

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{-SiO}_2$

© 2023 г. А. Ф. Гусева<sup>а</sup>, Н. Н. Пестерева<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 18.10.2022 г.

Твердофазным методом получены композиты  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}x\text{SiO}_2$  с мольной долей оксида кремния  $x \leq 0.5$ . Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтверждены соответственно методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии в совокупности с дифференциальной сканирующей калориметрией. Методом сканирующей электронной микроскопии в совокупности с энергодисперсионным анализом исследована морфология композитов. Электропроводность композитов, измеренная методом электрохимического импеданса, исследована в зависимости от температуры, давления кислорода в газовой фазе и содержания дисперсной добавки – оксида кремния. Изучены температурные зависимости суммы ионных чисел переноса композитов методом ЭДС, установлен ионный характер проводимости композитов. Обнаружен композитный эффект проводимости в исследуемой системе: добавление 30 мол. % нанодисперсного оксида кремния к вольфрамату неодима приводит к росту ионной проводимости более чем на два порядка.

**Ключевые слова:** гетерогенное допирование, вольфрамат неодима, нанодисперсный оксид кремния, композитный эффект проводимости, композитные твердые электролиты

**DOI:** 10.31857/S0044457X2260164X, **EDN:** JDTXFT

ВВЕДЕНИЕ

Вольфраматы редкоземельных металлов  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}$ ) со структурой дефектного шеелита широко используются в технике как компоненты лазерных материалов и катализаторов [1–6]. Недавние исследования показали, что у этих веществ может быть еще одно интересное применение, связанное с их электрическими свойствами. В работе [7] установлено, что основными носителями заряда в этих веществах являются ионы кислорода. Однако ионная проводимость вольфраматов РЗЭ слишком низкая для практического применения. Эффективным методом увеличения ионной проводимости является гетерогенное допирование веществ высокодисперсными инертными добавками, такими как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и т.д. [9, 10]. Композитный эффект (резкий скачок ионной проводимости гетерогенной системы при небольшом содержании гетерогенной добавки) дает возможность расширить выбор твердых электролитов с различными функциональными свойствами и решить проблему улучшения их эксплуатационных характеристик, что является актуальной задачей.

Причины высокой ионной проводимости композитов, требования, предъявляемые к составляющим композита – веществам матрицы и дисперс-

ной добавки, к настоящему времени хорошо исследованы и подробно описаны в литературе [8–11], особенно для ионных солей. Что касается вольфраматных систем, то наиболее подробно исследованы композиты на основе вольфраматов щелочноземельных металлов с дисперсной добавкой  $\text{WO}_3$ . В работах А.Я. Неймана с соавт. показано, что добавление всего 1–2 об. %  $\text{WO}_3$  к  $\text{MWO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) приводит к росту кислородно-ионной проводимости на 1.5 порядка. Полученные данные были объяснены в рамках модели, представляющей композит как матричную распределенную систему, в которой роль связной матрицы выполняет поверхностная фаза  $\text{MW-s}$  с высокой концентрацией вакансий кислорода и, как следствие, высокой подвижностью ионов кислорода [12, 13]. Аналогичный эффект был обнаружен для системы  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ . Дисперсная добавка – оксид вольфрама – обладает низкой поверхностной энергией, вследствие чего легко распространяется по поверхности зерен матрицы (вольфрамата металла), образуя пленку высокопроводящей микрофазы, ответственной за высокую ионную проводимость композитов [14].

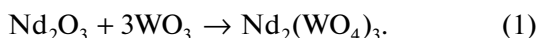
Влияние инертной дисперсной добавки с высокой поверхностной энергией ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), не склонной к твердофазному растеканию, на ион-

ную проводимость “вольфраматных” композитов менее изучено. Имеются работы по исследованию композитного эффекта в системах  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  [15–17],  $\text{CaWO}_4\text{--SiO}_2$  [18] и  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--SiO}_2$  [19]. Во всех работах отмечен рост ионной проводимости на 0.5–1 порядок при гетерогенном допировании вольфраматов наноксидами кремния или алюминия. Концентрационная зависимость проводимости имеет куполообразный вид, характерный для композитов ионный проводник–диэлектрик, и трактуется в рамках перколяционной теории [8].

Для расширения круга объектов и углубления знаний о процессах на межфазной границе матрица/дисперсоид в настоящей работе предпринята попытка синтезировать композиты на основе вольфрамата неодима  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}x\text{SiO}_2$  с мольной долей нанодисперсного оксида кремния  $x \leq 0.5$  и исследовать их термодинамическую стабильность, морфологию и электротранспортные свойства. Выбор данной системы обусловлен следующими соображениями. Вольфраматы лантана и неодима изоструктурны, и поскольку в исследованной ранее системе  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{--SiO}_2$  обнаружен композитный эффект проводимости [19], его можно ожидать и в системе  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{--SiO}_2$ . Кроме того, электропроводность  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  выше, чем  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ , что позволяет надеяться на большую ионную проводимость композитов на основе вольфрамата неодима.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольфрамат неодима  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  синтезировали твердофазным методом из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$  квалификации “ос. ч.”. Синтез проводили на воздухе по уравнению:



Смесь реагентов, взятых в стехиометрических количествах, нагревали на воздухе с постепенным повышением температуры от 700 до 1050°C в четыре приема с промежуточными перетираниями в среде этанола. Время отжига на каждом этапе варьировалось от 25 (при 700 и 800°C) до 85 ч (при 900 и 1050°C).

Композиты  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}x\text{SiO}_2$ , где  $x$  – мольная доля  $\text{SiO}_2$ , получали механическим смешением порошков вольфрамата неодима и кремнезема. В качестве дисперсной добавки использовали коллоидный диоксид кремния высокой чистоты (Aerosil-300, фирма Degussa) с содержанием  $\text{SiO}_2$  99.9%. По данным производителя [20], удельная поверхность нанодисперсного порошка составляет 300 м<sup>2</sup>/г, а средний размер частиц – 7 нм. Тщательно перетертые в среде этилового спирта смеси порошков  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{SiO}_2$  прессовали в дисковые таблетки диаметром 10 мм и тол-

щиной 2 мм под давлением 64 МПа и спекали в течение 24 ч при 1000°C. Относительная плотность брикетов композитов, рассчитанная по их размерам и массе, варьировалась в пределах 88–97% в зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$ . Для проведения электрических измерений на поверхности таблеток наносили пористые Pt-электроды, которые припекали при 1000°C в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ вольфрамата неодима и композитов на его основе выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

Исследование морфологии композитов и их элементного состава проводили методами электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (СЭМ–ЭДА) сколов брикетов образцов на сканирующем электронном микроскопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS (УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ ИЕНиМ УрФУ). Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратнорассеянных (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. Эквимолярную смесь порошков  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{SiO}_2$  нагревали до 1000°C.

Электропроводность вольфрамата неодима и композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}x\text{SiO}_2$  измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impittance Parameters Meter IP11 (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 500–900°C. Снятие температурной зависимости электропроводности осуществляли в режиме охлаждения со скоростью 1 град/мин. 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  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ .

Для определения суммы ионных чисел переноса композитов использовали метод ЭДС, основанный на использовании концентрационных гальванических цепей. Для реализации градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывали кислородом ( $P_{\text{O}_2}^I = 1$  атм.), а другой – воздухом ( $P_{\text{O}_2}^{II} = 0.21$  атм.) с помощью микрокомпрессора. Скорость подачи газов к электродам была постоянной. Изоляции газовых пространств электродов добивались тщательной шлифовкой таблеток и прижатием образца к алундовой трубке. Сумму ионных чисел переноса

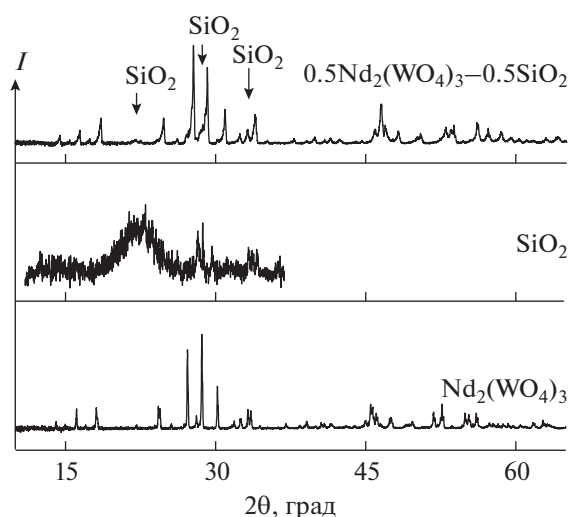


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и композита  $0.5\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.5\text{SiO}_2$ .

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, К;  $F$  – постоянная Фарадея;  $\sum t_{\text{ион}}$  – сумма ионных чисел переноса;  $P_{\text{O}_2}''$  – парциальное давление кислорода, равное 1 атм.;  $P_{\text{O}_2}'$  – парциальное давление кислорода, равное 0.21 атм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**РФА.** По данным рентгенофазового анализа, получен однофазный вольфрамат неодима и двухфазные композиты  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ , содержащие только исходные компоненты –  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{SiO}_2$  (рис. 1), т.е. химического взаимодействия веществ, входящих в состав композита, не происходит.

Рентгенограмма  $\text{SiO}_2$  представлена размытым максимумом при  $2\theta = 22.0^\circ$ , который является характерным для аморфного  $\text{SiO}_2$  (JCPDS № 29-0085), а также рефлексами кварца:  $2\theta = 28.7^\circ, 33.3^\circ$  (JCPDS № 83-540). На рентгенограмме композита  $0.5\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.5\text{SiO}_2$  присутствуют все рефлексы вольфрамата неодима, а также размытый пик аморфного  $\text{SiO}_2$  при  $22^\circ$ , остальные рефлексы  $\text{SiO}_2$  ( $2\theta = 28.7^\circ, 33.3^\circ$ ) совпадают с рефлексами вольфрамата неодима:  $2\theta = 27.7^\circ, 29^\circ, 33.12^\circ$  (PDF-2 № 00-019-0829) (на рис. 1 показаны стрелками). Рефлексы посторонних фаз на рентгенограмме композита не обнаружены, что ука-

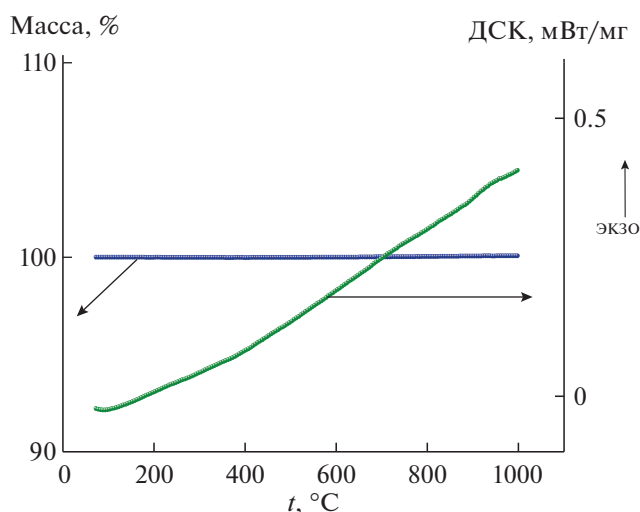


Рис. 2. Данные ТГ-ДСК смеси  $0.5\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.5\text{SiO}_2$ .

зывает на отсутствие взаимодействия между компонентами композита.

**ТГА и ДСК.** Результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии эквимольярной смеси  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{SiO}_2$  представлены на рис. 2, из которого видно, что во всем исследованном температурном интервале ( $70-1000^\circ\text{C}$ ) масса смеси вольфрамата неодима и оксида кремния не изменяется и тепловые эффекты не наблюдаются. Эти данные свидетельствуют о термодинамической стабильности композитов: при температуре до  $1000^\circ\text{C}$  химического взаимодействия между компонентами композита не происходит.

Таким образом, двумя независимыми методами (ТГ-ДСК и РФА) установлено отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ .

**СЭМ и ЭДА.** Морфология композитов и их элементный состав исследованы методом СЭМ-ЭДА. СЭМ-изображения сколов брикетов композитов различного состава и результаты ЭДА представлены на рис. 3.

На СЭМ-изображениях сколов брикетов композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  видны крупные зерна вольфрамата неодима размером  $5-20$  мкм и мелкие зерна  $\text{SiO}_2$  (или, возможно, конгломераты зерен) размером  $\sim 0.1-1$  мкм. При небольшом содержании кремнезема (10 мол. %) на СЭМ-изображениях видны отдельные зерна  $\text{SiO}_2$  или их цепи, которые они образуют вокруг зерен  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  (рис. 3а); при большем содержании кремнезема (30 мол. %) крупные зерна  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  равномерно окружены мелкими зернами  $\text{SiO}_2$  (рис. 3б).

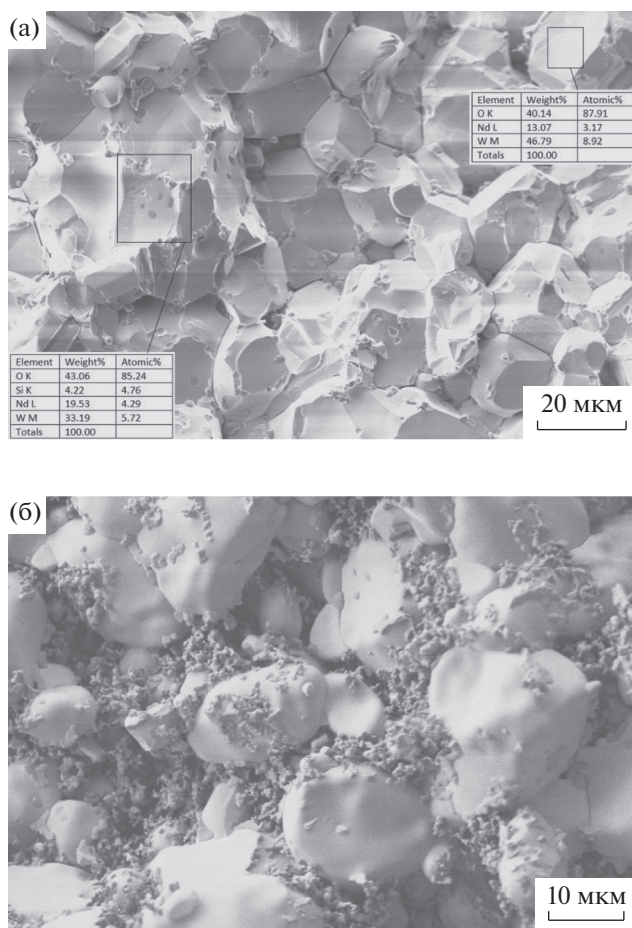


Рис. 3. СЭМ-изображение и результаты ЭДА сколов брикетов композитов: а –  $0.90\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.10\text{SiO}_2$ , б –  $0.70\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.30\text{SiO}_2$ .

Энергодисперсионный анализ (рис. 3а) показал наличие Nd, W и O и отсутствие Si на поверхности крупных зерен, что позволяет идентифицировать их как вольфрамат неодима. Спектр ЭДА мелких зерен, напротив, показывает наличие всех элементов, что с учетом рассеяния пучка позволяет их идентифицировать как  $\text{SiO}_2$ .

На СЭМ-изображениях сколов брикетов композитов замечено, что мелкие зерна  $\text{SiO}_2$  втягиваются (проваливаются) в крупные зерна  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ . Зерна вольфрамата неодима “обволакивают” мелкие зерна кремнезема, втягивая их в себя. Аналогичный эффект (поглощение крупными зернами вольфраматов мелких зерен дисперсной добавки) наблюдался нами ранее в системах  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  [15],  $\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$  [18] и  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-\text{SiO}_2$  [19].

*Исследование электропроводности композитов в зависимости от температуры, содержания оксида кремния и парциального давления кислорода в газовой фазе*

Политермы проводимости  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  и композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  представлены на рис. 4. Эффективная энергия активации проводимости композитов составляет 0.9–1.1 эВ во всем исследованном температурном интервале. Близость энергии активации проводимости к 1 эВ косвенно свидетельствует о кислородно-ионном характере проводимости [21].

Концентрационная зависимость проводимости композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  представлена на рис. 5. Она имеет вид кривой с максимумом. Такой “куполообразный” вид концентрационной зависимости проводимости, характерный для систем

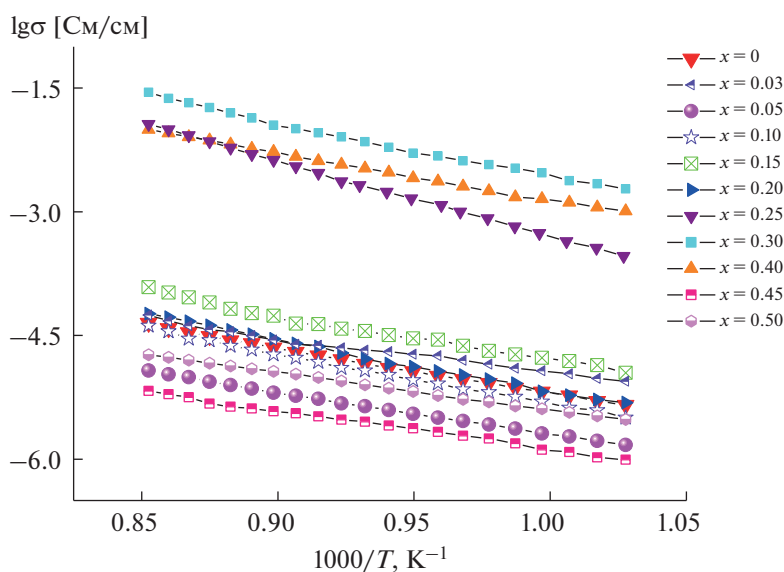


Рис. 4. Зависимость электропроводности композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  от обратной температуры.

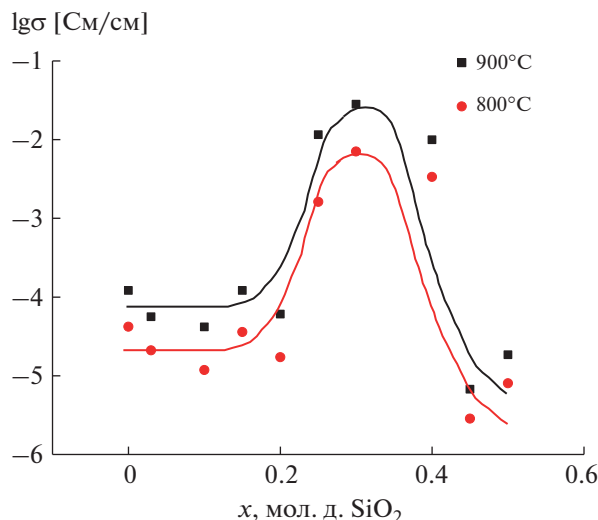


Рис. 5. Зависимость электропроводности композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  от мольной доли  $\text{SiO}_2$  при разных температурах.

ионная соль—диэлектрик, подробно описан в литературе [8] и объясняется в рамках перколяционной модели. Однако полученная в настоящей работе зависимость имеет некоторые особенности. Так, добавление до 20 мол. % кремнезема к вольфрамату неодима не приводит к существенному изменению электропроводности. С учетом разброса, характерного для гетерогенных систем, значения электропроводности композитов, содержащих до 20 мол. %  $\text{SiO}_2$ , близки. Резкий рост проводимости происходит при добавлении к вольфрамату неодима  $>20$  мол. %  $\text{SiO}_2$ . Максимум проводимости наблюдается для состава  $0.7\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.3\text{SiO}_2$ . Электропроводность композита, содержащего 30 мол. % кремнезема, более чем на два порядка выше электропроводности  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ .

Для установления природы проводимости композитов была исследована зависимость электропроводности композитов от парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 6).

Как видно из рис. 6, проводимость вольфрамата неодима и композита на его основе не зависит от  $P_{\text{O}_2}$ , что указывает на ее ионный характер.

#### Исследование суммы ионных чисел переноса методом ЭДС

Для подтверждения ионного характера проводимости композитов в работе методом ЭДС были измерены ионные числа переноса композитов. Температурные зависимости  $\Sigma t_{\text{ион}}$   $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  и композита  $0.75\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.25\text{SiO}_2$  представлены на табл. 7.

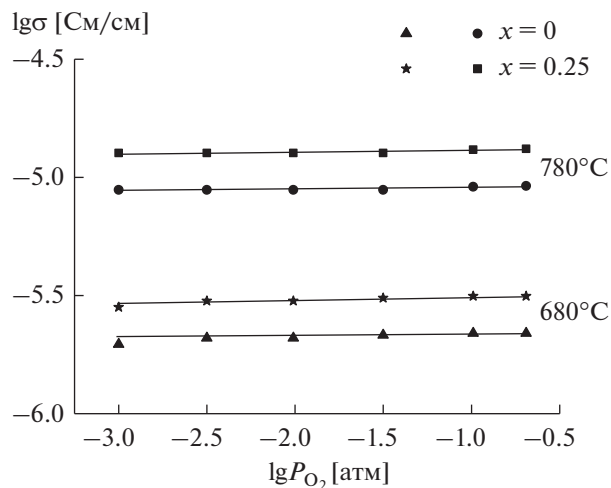


Рис. 6. Зависимость электропроводности  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  и композита  $0.75\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.25\text{SiO}_2$  от парциального давления кислорода в газовой фазе при разных температурах.

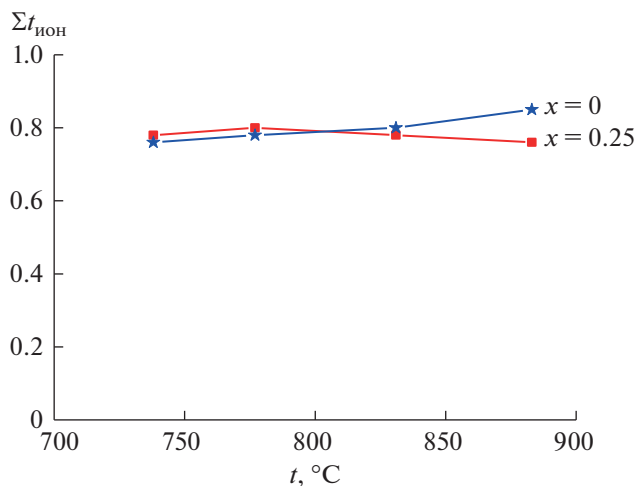


Рис. 7. Температурная зависимость суммы ионных чисел переноса  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  и композита  $0.75\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.25\text{SiO}_2$ .

Сумма ионных чисел переноса вольфрамата неодима и композита  $0.75\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-0.25\text{SiO}_2$  составляет 0.75–0.85. С учетом того, что  $\Sigma t_{\text{ион}}$ , измеренная методом ЭДС, всегда имеет заниженное значение для керамики (поскольку из-за открытой пористости брикетов кислород диффундирует через образец), можно полагать, что в композите, как и в вольфрамате неодима, доминирует ионный перенос.

Таким образом, двумя независимыми методами (исследование зависимости электропроводности от давления кислорода в газовой фазе и измерение чисел переноса методом ЭДС) установлен преимущественно ионный характер проводимо-

сти композитов на основе вольфрамата неодима. Поскольку матрица композитов  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ , как и другие вольфраматы РЗЭ со структурой дефектного шеелита, является кислородно-ионным проводником [7], а  $\text{SiO}_2$  — диэлектриком, можно предположить, что и в композитах  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  носителями заряда также являются ионы кислорода.

В литературе описано множество проявлений композитного эффекта: рост ионной проводимости [8–19, 22], улучшение спекания и увеличение механической прочности [8, 23, 24], возрастание сорбционных свойств [25], улучшение электрохимических характеристик катодных материалов [26, 27], рост газочувствительности полупроводниковых датчиков [28]. Существует множество теорий, объясняющих неаддитивное изменение различных физико-химических свойств композитов по сравнению с компонентами, но все они так или иначе связаны со свойствами межфазных границ матрица–дисперсоид. Так, рост ионной проводимости при гетерогенном допировании ионопроводящей матрицы инертной высокодисперсной добавкой связывают с вкладом межфазных границ в суммарную проводимость композита [8–11]. Называют следующие процессы на межфазных границах, приводящие к высокой ионной композитной проводимости: увеличение концентрации и подвижности дефектов на межфазной границе, образованной компонентами композита [8, 29], аморфизация матрицы вблизи межфазной границы [30–33], образование неавтономной поверхностной микрофазы [12, 13, 34].

Таким образом, рост электропроводности композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  с увеличением содержания кремнезема связан с высокой ионной проводимостью межфазной границы  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{SiO}_2$ , образующейся в месте контакта матрицы и дисперсной добавки. Сегрегация мелких зерен  $\text{SiO}_2$  в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата неодима, обнаруженная в данной работе методом СЭМ-ЭДА, способствует образованию связанной системы проводящих межфазных границ  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{SiO}_2$ . Причиной втягивания зерен оксида кремния в зерна вольфрамата неодима, по-видимому, является разница поверхностной энергии данных веществ. Кремнезем — тугоплавкое вещество с высокой поверхностной энергией ( $\gamma = 68 \text{ Дж/м}^2$  [35]), поэтому для уменьшения энергии системы выгодно покрывание его поверхности другим веществом с более низкой поверхностной энергией. Мелкие частицы кремнезема проникают через поверхность зерен вольфрамата неодима, “обволакиваются” им, образуя специфический поверхностный слой, состоящий из мелких зерен  $\text{SiO}_2$ , покрытых  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ . При последовательном увеличении содержания оксида кремния в ком-

позитах в пределах до 20 мол. % идет постепенное его накопление в приповерхностных областях зерен  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ , на СЭМ-изображениях (рис. 3а) видны отдельные изолированные зерна или их цепи, сплошная пленка межфазных границ еще не образуется, поэтому проводимость композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  с  $x < 0.2$  меняется слабо. По-видимому, 20 мол. % — минимальное содержание оксида кремния в композите, необходимое для образования сплошной пленки высокопроводящих межфазных границ  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{SiO}_2$ . Об этом свидетельствует резкий рост проводимости композитов начиная с 20 мол. %  $\text{SiO}_2$ , а также данные СЭМ, согласно которым в композитах, содержащих >20% кремнезема, зерна  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  полностью окружены зернами  $\text{SiO}_2$ .

Проходя через максимум, соответствующий 30 мол. %  $\text{SiO}_2$ , электропроводность начинает снижаться из-за разрыва сплошности межфазной границы частицами диэлектрика  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, в системе  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-\text{SiO}_2$  имеет место композитный эффект проводимости; гетерогенное допирование вольфрамата неодима высокодисперсным кремнеземом позволило получить твердый электролит с высокой кислородной проводимостью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом получены композиты  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ . Методами РФА и ТГ-ДСК установлено отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов. Измерение суммы ионных чисел переноса методом ЭДС и исследование зависимости электропроводности композитов от давления кислорода в газовой фазе показало, что они обладают преимущественно ионной проводимостью.

Концентрационные зависимости проводимости композитов  $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$  имеют вид кривой с максимумом. Введение 30 мол. % дисперсной добавки приводит к увеличению проводимости в системе  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-\text{SiO}_2$  более чем на два порядка. Таким образом, в исследуемой системе имеет место композитный эффект проводимости. Рост ионной проводимости при гетерогенном допировании вольфрамата неодима высокодисперсным кремнеземом обусловлен образованием связно-дисперсной системы проводящих межфазных границ  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{SiO}_2$  в результате сегрегации мелких зерен  $\text{SiO}_2$  в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата неодима.

## 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. Boulon G., Metrat G., Muhlstein N. et al. // Conference on New Laser Technologies and Applications. 2003. <https://doi.org/10.1117/12.513519>
2. Zhou Y., Yan B. // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 28. P. 5694. <https://doi.org/10.1039/c3ce40495a>
3. Kaczmarek A.M., Van Deun R. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 23. P. 8835. <https://doi.org/10.1039/c3cs60166h>
4. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 16. P. 4057. <https://doi.org/10.1039/c4tc02963a>
5. Liu J., Kaczmarek A.M., Van Deun R. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 7225. <https://doi.org/10.1039/c7cs00893g>
6. Ke J., Adnan Younis M., Kong Y. et al. // Nano-Micro Letters. 2018. V. 10. № 4. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0222-4>
7. Pestereva N., Guseva A., Vyatkin I., Lopatin D. // Solid State Ionics. 2017. V. 301. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.009>
8. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
9. Knauth P. // J. Electroceram. 2000. V. 5. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.1023/a:1009906101421>
10. Yaroslavtsev A.B. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 11. P. 1013.
11. Mateyshina Y., Slobodyuk A., Kavun V., Uvarov N. // Solid State Ionics. 2018. V. 324. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.026>
12. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Шарафутдинов А.Р. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 680.
13. Пестерева Н.Н., Жукова А.Ю., Нейман А.Я. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 1379.
14. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Востротина Е.Л. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 5. С. 475. <https://doi.org/10.31857/S0424857020050035>
15. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Отческих Д.Д., Востротина Е.Л. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 721.
16. Köhler J., Kobayashi Y., Imanaka N., Adachi G. // Solid State Ionics. 1998. V. 113–115. P. 553. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00321-](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00321-)
17. Köhler J., Imanaka N., Adachi G. // Mater. Sci. Forum. 1999. V. 315–317. P. 537. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.315-317.537>
18. Guseva A.F., Pestereva N.N., Otcheskikh D.D., Kuznetsov D.V. // Solid State Ionics. 2021. V. 364. P. 115626. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626>
19. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Пырлик Е.В., Корона Д.В. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 633.
20. Technical Bulletin Fine Particles № 11/ Basic Characteristics of Aerosil Fumed Silica. 4th ed. Essen: Evonik, 2003.
21. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
22. Veer D., Kumar P., Singh D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 2059. <https://doi.org/10.1134/S003602362114014X>
23. Titov D.D., Shcherbakova G.I., Gumennikova E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1141. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080295>
24. Obolkina T.O., Goldberg M.A., Antonova O.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1223. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080192>
25. Tkachenko I.A., Panasenko A.E., Odinkov M.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1142. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080173>
26. Medvedeva A.E., Pechen L.S., Makhonina E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 829. <https://doi.org/10.1134/S003602361907012X>
27. Kaimieva O.S., Kruzhhkov D.A., Buyanova E.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 158. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020104>
28. Haiduk Y.S., Savitsky A.A., Khort A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 717. <https://doi.org/10.1134/S003602361906007X>
29. Uvarov N.F., Ulikhin A.S., Mateishina Yu.G. // Chemistry for Sustainable Development 20. 2012. P. 69.
30. Mateyshina Y., Uvarov N. // Solid State Ionics. 2018. V. 324 P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.017>
31. Ulihin A.S., Uvarov N.F., Rabadanov K.S. et al. // Solid State Ionics. 2022. V. 378. 115889. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115889>
32. Ulikhin A.S., Uvarov N.F., Kovalenko K.A., Fedin V.P. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 332. 111710. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111710>
33. Улихин А.С., Уваров Н.Ф. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 10. С. 608.
34. Neiman A.Ya., Uvarov N.F., Pestereva N.N. // Solid State Ionics. 2007. V. 177. P. 3361. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.10.006>
35. Wong P.L., Li X.M., Guo F. // Tribology Int. 2013. V. 61. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.12.009>