

УДК 544.72.05:546.06

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{CaWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$

© 2024 г. А. Ф. Гусева, Н. Н. Пестерева*, А. А. Тушкова,
О. В. Русских, Л. В. Адамова

Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

В работе исследовано влияние размера зерен оксида алюминия и вольфрамата кальция на транспортные свойства композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ с мольной долей оксида алюминия $x \leq 0.35$. Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтверждены соответственно методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии в совокупности с дифференциальной сканирующей калориметрией. Морфологию исследовали электронно-микроскопическим методом, а элементный состав – рентгеноспектральным микроанализом. Электропроводность композитов, измеренная методом электрохимического импеданса, исследована в зависимости от температуры, давления кислорода в газовой фазе, содержания дисперсной добавки (оксида алюминия), степени дисперсности компонентов. Обнаружено, что проводимость композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида алюминия 5–10 мол.% более чем на порядок выше проводимости CaWO_4 . Варьирование среднего размера зерен нанопорошка Al_2O_3 в пределах 21–82 нм не привело к существенному изменению проводимости композитов, что связано с полидисперсностью оксида алюминия, а уменьшение среднего размера зерен CaWO_4 с 6.4 до 1.6 мкм привело к росту проводимости композитов в 2 раза.

Ключевые слова: вольфрамат кальция, оксид алюминия, дисперсность, композитные твердые электролиты

DOI: 10.31857/S0002337X24040052, **EDN:** MZZWVF

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсный оксид алюминия традиционно используется в качестве гетерогенной добавки к ионным проводникам с целью получения композитных материалов с высокой ионной проводимостью [1–6]. Рост ионной проводимости на два порядка при добавлении нанодисперсного оксида алюминия к иодиду лития, обнаруженный Лиангом в 1971 г. [7], положил начало исследованию композитного эффекта: увеличению проводимости ионных проводников при их гетерогенном допировании инертными высокодисперсными добавками, такими как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и др.

Среди всего разнообразия добавляемых к твердым электролитам дисперсоидов особое место занимает Al_2O_3 . Это объясняется его доступностью, химической инертностью, сравнительно легкой получением в высокодисперсном состоянии.

Увеличение ионной проводимости композитов по сравнению с проводимостью вещества матрицы (ионного проводника, на основе которого получен данный композит) объясняется повышенными транспортными свойствами межфазных границ матрица/дисперсная добавка [1–3, 7–12]. Высокая проводимость межфазных границ в композите для разных систем и по данным разных авторов обусловлена разными причинами: аморфизацией вещества матрицы вблизи межфазной границы [3, 8], образованием высокопроводящей микрофазы [12], повышением концентрации дефектов [1, 2]. Какова бы ни была причина высокой проводимости межфазных границ матрица/дисперсоид, очевидно, что увеличение их площади должно привести к возрастанию ионной проводимости композита. Действительно, в работах [1, 13, 14] показано, что переход от нано- к микро-размерности оксида алюминия, применяемого в роли дисперсной добавки в композитах галогенид щелочного металла–оксид алюминия, приводит к нивелированию композитного эффекта.

Влияние дисперсности компонентов на транспортные свойства композитов на основе вольфраматов металлов не исследовано.

Цель настоящей работы – исследование влияния размера частиц дисперсной добавки (оксида алюминия) и матрицы (вольфрамата кальция) на электропроводность композитов $\text{CaWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$. Выбор данной системы обусловлен тем, что в недавней нашей работе [15] обнаружен рост кислородно-ионной проводимости композитов более чем на порядок по сравнению с вольфраматом кальция. Уменьшение размера зерен компонентов также должно привести к увеличению относительной плотности керамики, что является одним из важнейших требований для практического использования материалов в роли твердых электролитов [16]. Для фаз же со структурой шеелита (CaWO_4 , SrWO_4) в работе [17] описан способ получения мелкозернистой керамики с относительной плотностью 99%, что позволяет прогнозировать возможность получения плотной мелкозернистой керамики композитов на основе вольфраматов щелочноземельных металлов. Кроме того, в настоящей работе исследован фазовый состав высокодисперсного порошка оксида алюминия, полученного методом электровзрыва, его гигроскопичность, морфология и ее изменение в процессе спекания композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитов использовали порошки вольфрамата кальция CaWO_4 и нанодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 .

Вольфрамат кальция CaWO_4 синтезировали по стандартной керамической технологии из CaCO_3 и WO_3 квалификации «ос. ч.». Для удаления гигроскопической влаги исходные вещества отжигали при 400°C в течение 4 ч. Синтез проводили на воздухе согласно уравнению



в 4 стадии с последовательным увеличением температуры с 700 до 1000°C и времени отжига с 10 до 30 ч с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта.

Для приготовления композитов использовали, помимо «обычного» вольфрамата кальция, полученного твердофазным синтезом, также измельченный CaWO_4 . Его готовили помолом синтезированного вольфрамата кальция на планетарной мельнице Pulverisette в течение 10 ч.

Серии нанодисперсных порошков Al_2O_3 , полученных методом электровзрыва алюминиевой проволоки, с площадью удельной поверхности 20,

40, 60, 69, 77 $\text{м}^2/\text{г}$ были предоставлены Институтом электрофизики УрО РАН. Средний размер частиц Al_2O_3 в каждой серии вычисляли по формуле для шарообразных непористых частиц одинакового размера:

$$d = \frac{6}{S_{\text{уд}} \cdot \rho}, \quad (2)$$

где $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности частиц Al_2O_3 , $\text{м}^2/\text{г}$; ρ – плотность $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, равная $3.66 \text{ г}/\text{см}^3$ [18]. Результаты расчета диаметра частиц Al_2O_3 представлены в табл. 1.

Таблица 1. Средний диаметр частиц Al_2O_3

$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$
20	82
40	41
60	27
69	24
77	21

Композиты $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x = 0\text{--}0.35$ мол. доли, получены механическим смешением исходных компонентов CaWO_4 и Al_2O_3 , взятых в соответствующих пропорциях, в среде этилового спирта. Брикетирование порошков проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме при давлении 50 атм. Спрессованные брикеты медленно нагревали в печи до 1000°C и отжигали в течение 12 ч. Выбор температуры отжига обусловлен тем, что при температуре выше 1000°C происходит рекристаллизация оксида алюминия и переход в неактивную α -модификацию [19, 20]. После спекания брикеты диаметром 1 см и толщиной 2 мм шлифовали до получения ровных плоскопараллельных поверхностей. Средняя относительная плотность брикетов композитов, определенная из их геометрических параметров и массы, составила 72%. Для электрических измерений на торцевые поверхности брикетов наносили мелкодисперсную платину, которую припекали при 1000°C в течение 1ч.

Рентгенофазовый анализ вольфрамата кальция, оксида алюминия и композитов проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении.

Исследование морфологии композитов и их элементного состава проводили методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (СЭМ-ЭДА) сколов брикетов образцов на сканирующем электронном микроскопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS и Hitachi S-4100. Изображения поверхности исследуемых

материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов (режим BSE) и вторичных электронов (режим SE). Морфологию нанодисперсного порошка оксида алюминия исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEOL JEM2100.

Средний размер частиц вольфрамата кальция, полученного твердофазным методом и измельченного в планетарной мельнице, определяли на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. В основе измерения на данном приборе лежит метод лазерного светорассеяния. Для исследования порошковый образец помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости проведен расчет распределения частиц по радиусам.

Синхронные термические анализы ТГ и ДСК проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS

403 Aeolos. Для проведения исследований порошки нагревали до 1000°C.

Электропроводность вольфрамата кальция и композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impedance 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. Годографы импеданса обрабатывались при помощи программного обеспечения ZView. Для обработки использовались схемы с одним, двумя и тремя элементами постоянной фазы, соединенными параллельно с сопротивлением. Температурную зависимость электропроводности получали в режиме охлаждения со скоростью 1°C/мин.

Математическую обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения Origin.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Результаты РФА вольфрамата кальция, оксида алюминия и композита $0.5\text{CaWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек CaWO_4 и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные по методу Ритвельда

Образец		a , Å	b , Å	c , Å
Al_2O_3		7.8956(6)	7.9467(0)	11.6601(3)
CaWO_4		5.2432(8)	5.2432(8)	11.3787(8)
Композит $0.5\text{CaWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	CaWO_4	5.2432(8)	5.2432(8)	11.3787(8)
	Al_2O_3	7.9340(1)	7.9560(1)	11.7110(0)
CaWO_4 Card PDF № 1-0806		5.2400	5.2400	11.3800
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Card PDF № 46-1215		7.934	7.956	11.711

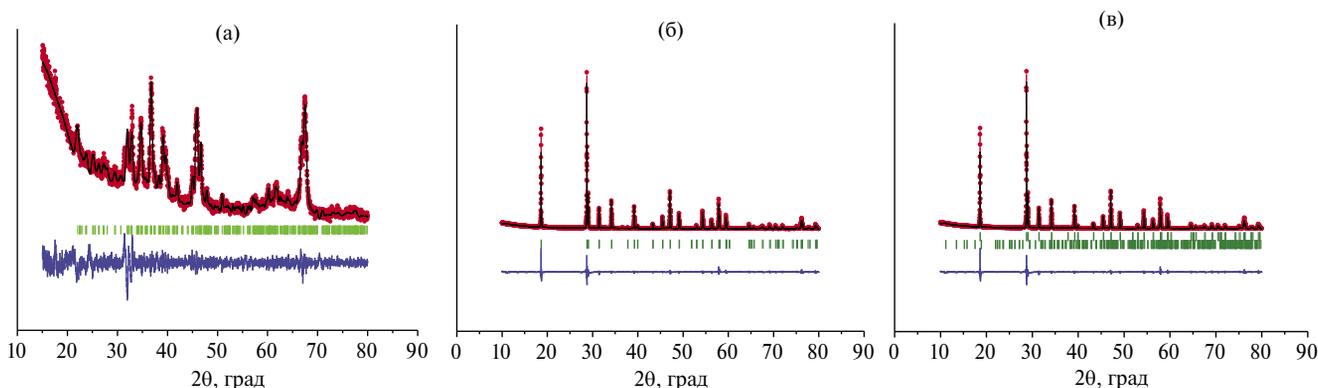


Рис. 1. Рентгенограммы нанодисперсного Al_2O_3 (а), CaWO_4 (б) и композита состава $0.5\text{CaWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (в), обработанные по методу Ритвельда: точки – экспериментальные данные, зеленые штрихи – угловые положения рефлексов, черная линия – расчетный профиль, синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем.

Вольфрамат кальция получен однофазным. На рентгенограмме исходного нанодисперсного оксида алюминия обнаружены рефлексы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. На рентгенограмме композита состава $0.50\text{CaWO}_4\text{-}0.50\text{Al}_2\text{O}_3$ все основные рефлексы принадлежат CaWO_4 . Интенсивность рефлексов оксида алюминия пренебрежимо мала по сравнению с рефлексами вольфрамата кальция, что связано с высокой дисперсностью и низкой отражательной способностью Al_2O_3 по сравнению с CaWO_4 . Кроме того, большинство рефлексов $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ совпадают с рефлексами CaWO_4 . Такая ситуация типична для «вольфраматных» композитов с дисперсными добавками Al_2O_3 и SiO_2 . Подобный эффект уже был обнаружен для композитов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21], $\text{MWO}_4\text{-SiO}_2$ (M – Ca, Sr, Ba) [22, 23], на рентгенограммах которых присутствовали только рефлексы вольфрамата. Поскольку посторонних рефлексов, не принадлежащих вольфрамату кальция и оксиду алюминия, не обнаружено, можно сделать вывод об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композита.

ТГ–ДСК. Данные ТГ–ДСК для нанодисперсного оксида алюминия и смеси, содержащей по 50 мол.% CaWO_4 и Al_2O_3 , представлены на рис. 2.

Нанопорошок оксида алюминия, использованный в работе, при температуре до 450°C уменьшается по массе приблизительно на 3.5%, теряя адсорбированную воду и углекислый газ. Экзоэффект при температуре 280°C обусловлен десорбцией углекислого газа. При температуре выше 700°C наблюдаются тепловые эффекты, связанные с переходом оксида алюминия в более стабильные фазы (возможно, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

На ТГ-кривой смеси CaWO_4 и Al_2O_3 (рис. 2 б) наблюдается постепенное уменьшение массы приблизительно на 1% до температуры 450°C ,

связанное, как и для оксида алюминия, с декарбонизацией и дегидратацией. На кривой ДСК при 280°C наблюдается экзоэффект, связанный с десорбцией углекислого газа. В области высоких температур на ДСК-кривой смеси CaWO_4 и Al_2O_3 явные тепловые эффекты отсутствуют, хотя при 680 и 900°C наблюдаются небольшие изломы, соответствующие тепловым эффектам оксида алюминия.

Отсутствие «посторонних» тепловых эффектов (кроме обнаруженных для Al_2O_3) при нагревании смеси CaWO_4 и Al_2O_3 , наряду с данными РФА, свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$.

Исследование морфологии и элементного состава композитов и их компонентов методами СЭМ-ЭДА и ПЭМ. Результаты ПЭМ для нанодисперсного Al_2O_3 , а также СЭМ-ЭДА для CaWO_4 и композита $0.99\text{CaWO}_4\text{-}0.01\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 3.

Данные ПЭМ (рис. 3а) свидетельствуют о том, что размер зерен оксида алюминия варьируется в весьма широких пределах – от 5 до 80 нм, т. е. исходный нанопорошок полидисперсный. Размер зерен вольфрамата кальция по данным СЭМ – от 5 до 10 мкм (рис. 3 б) как в исходном порошке, так и в композите. Размер зерен Al_2O_3 в композите определить не удалось из-за «втягивания» мелких зерен оксида алюминия в приповерхностную область крупных зерен вольфрамата кальция. В результате этого процесса на поверхности зерен CaWO_4 образуются «ямки», содержащие Al_2O_3 (рис. 3 в). Об этом свидетельствуют данные ЭДА: на поверхности крупных зерен фиксируются лишь Ca, W и O, что позволяет идентифицировать их как CaWO_4 , тогда как в спектре «ямок» зафиксированы четыре элемента: Ca, W, Al и O (вставки на рис. 3в). Явление поглощения зернами вольфраматов метал-

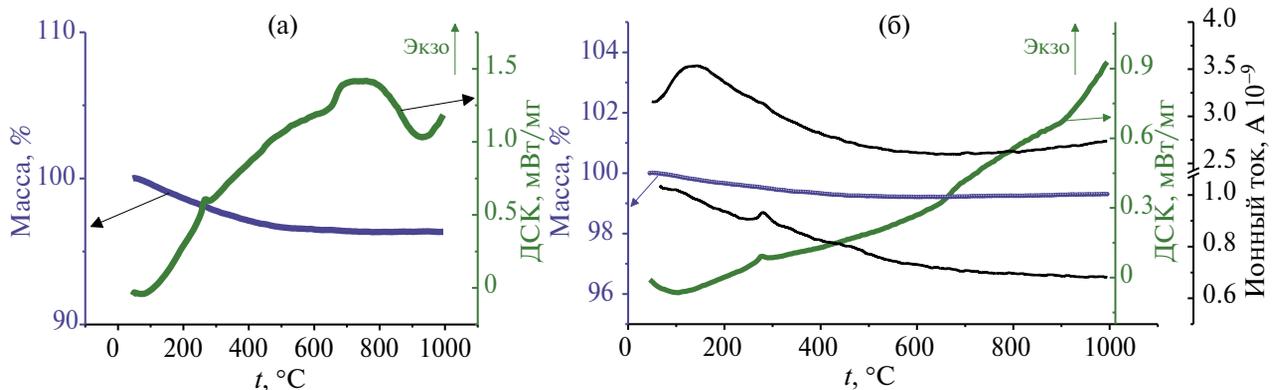


Рис. 2. Данные ТГ–ДСК Al_2O_3 (а) и смеси $0.50\text{CaWO}_4\text{-}0.50\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

лов мелких зерен дисперсных добавок с высокой поверхностной энергией, таких как Al_2O_3 , SiO_2 , обнаружено ранее для ряда других композитных систем ($\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{--SiO}_2$) [24, 25] и объясняется разницей поверхностных энергий компонентов композита, вследствие чего становится термодинамически выгодным процесс покрывания вещества дисперсной добавки с высокой поверхностной энергией (Al_2O_3 , SiO_2) веществом матрицы ($\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$) с более низкой поверхностной энергией.

Определение размера частиц CaWO_4 методом лазерного светорассеяния. Размер зерен вольфрамата кальция определяли еще одним независимым методом – светорассеяния. В работе для приготовления композитов использовали две серии порошков CaWO_4 : 1 – неизмельченного (синтезированного по керамической технологии), 2 – измельченного в планетарной мельнице. Результаты исследования распределения частиц по размерам представлены на рис. 4.

Средний размер частиц неизмельченного вольфрамата кальция составляет 6.4 мкм, что близко к данным СЭМ, измельченного – 1.6 мкм.

Исследование электропроводности композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Электропроводность композитов исследована в зависимости от температуры, степени дисперсности компонентов и количественного состава.

Типичные годографы импеданса для композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и эквивалентная схема с двумя элементами постоянной фазы, соединенными параллельно с сопротивлением, представлены на рис. 5.

Годографы импеданса композита $0.97\text{CaWO}_4\text{--}0.03\text{Al}_2\text{O}_3$ представляют собой дуги, центры которых лежат ниже оси абсцисс. С увеличением температуры полуокружность уменьшается в размерах и незначительно проявляется в высокочастотной области. В ходе обработки данных обнаружено, что разделение объемной и зернограничной проводимости невозможно. Для полуокружности, выходящей из нуля координат, рассчитанная величина емкости характеризуется значениями $C \sim 10^{-9}$ Ф, что позволяет отнести ее к сумме объемных и зернограничных свойств электролита.

Температурные зависимости электропроводности исследованы для композитов с разным содержанием и разной степенью дисперсности компонентов. В качестве примера на рис. 6 приведены политермы проводимости композитов, приготовленных из измельченного и неизмельченного вольфрамата кальция и нанопорошка

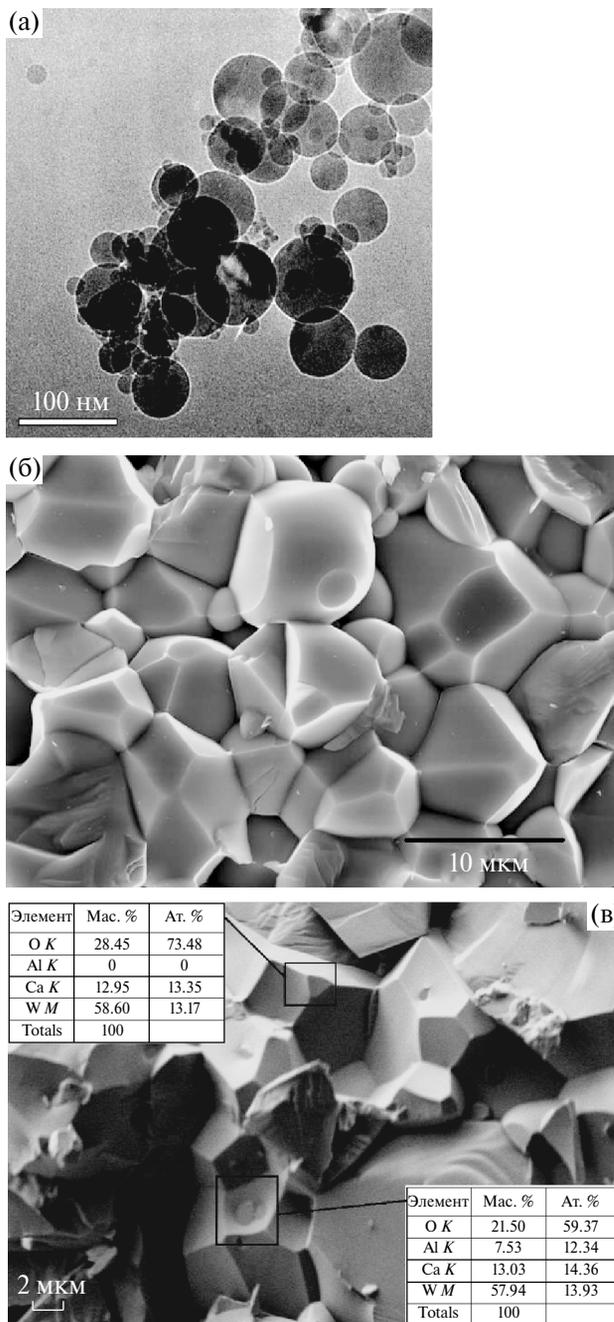


Рис. 3. ПЭМ-изображение нанодисперсного Al_2O_3 ($S_{\text{уд}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$) (а); СЭМ-изображения сколов брикетов CaWO_4 (б), композита $0.99\text{CaWO}_4\text{--}0.01\text{Al}_2\text{O}_3$ (в) и результаты ЭДА (в).

Al_2O_3 с площадью удельной поверхности $77 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц 21 нм .

Энергия активации электропроводности композитов варьируется от 1.0 до 1.2 эВ, что типично для кислород-ионных проводников [26].

Зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ от мольного содержания оксида

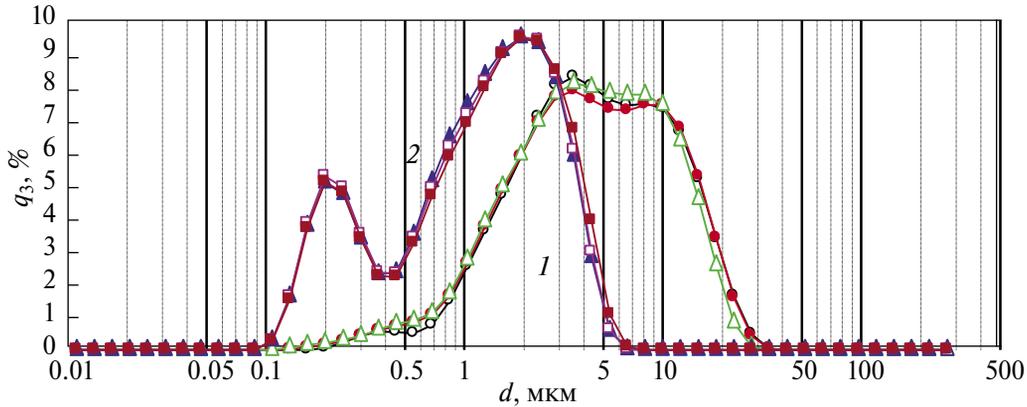


Рис. 4. Распределение частиц по размерам: CaWO_4 – неизмельченный (1) и измельченный в планетарной мельнице (2).

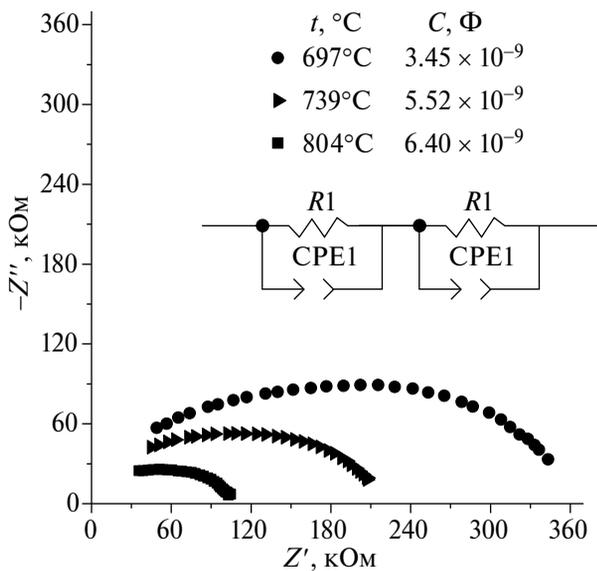


Рис. 5. Годографы импеданса композита состава $0.97\text{CaWO}_4-0.03\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные при различных температурах, с эквивалентной схемой.

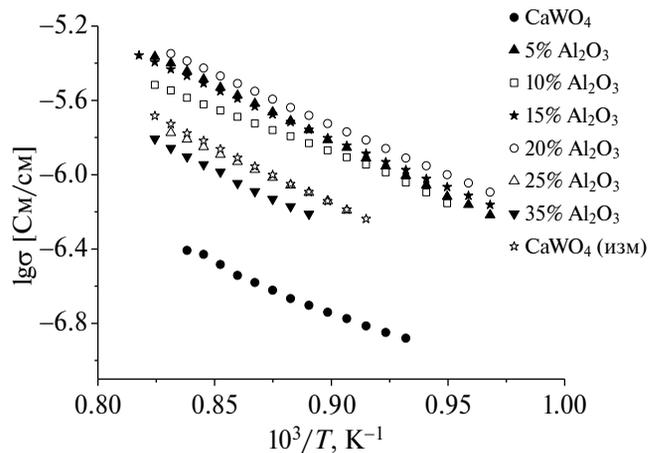


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} \text{Al}_2\text{O}_3 = 77 \text{ м}^2/\text{г}$).

алюминия с разной площадью удельной поверхности Al_2O_3 представлены на рис. 7.

Зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет вид кривой с пологим максимумом. При добавлении 5–10 мол.% Al_2O_3 электропроводность возрастает примерно на 1 порядок. При больших концентрациях оксида алюминия происходит стабилизация значения проводимости с последующим ее уменьшением. Куполообразный ход зависимости проводимости от концентрации дисперсной добавки характерен для композитов «твердый электролит–диэлектрик» и неоднократно описан в литературе [1, 11, 15, 24, 25]. Добавление небольшого количества высокодисперсного диэлектрика

Al_2O_3 к вольфрамату кальция приводит к образованию высокопроводящих межфазных границ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaWO}_4$, вследствие чего электропроводность резко увеличивается. Вблизи $x \approx 0.05$ начинается пологий максимум проводимости. При $x \geq 0.15$ проводимость начинает снижаться, поскольку происходит разрыв сквозной проводящей матрицы двойного слоя зернами диэлектрика Al_2O_3 .

Как видно из рис. 7, изменение площади удельной поверхности оксида алюминия, вопреки ожиданиям, не привело к существенному изменению проводимости композитов. Вероятно, это связано с полидисперсностью используемых в работе порошков.

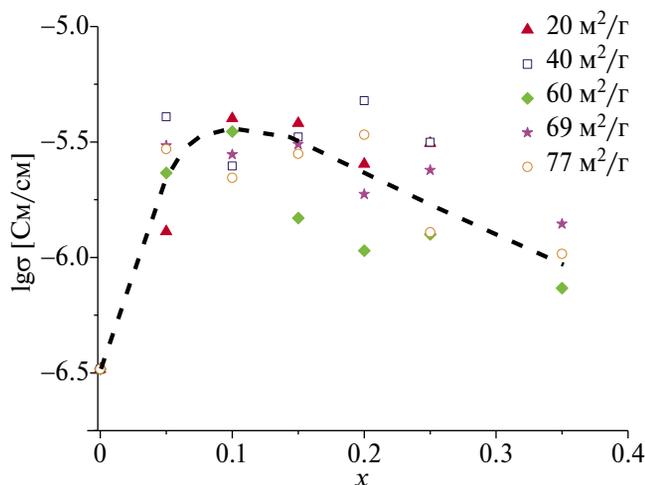


Рис. 7. Зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разной площадью удельной поверхности Al_2O_3 от мольного содержания оксида алюминия.

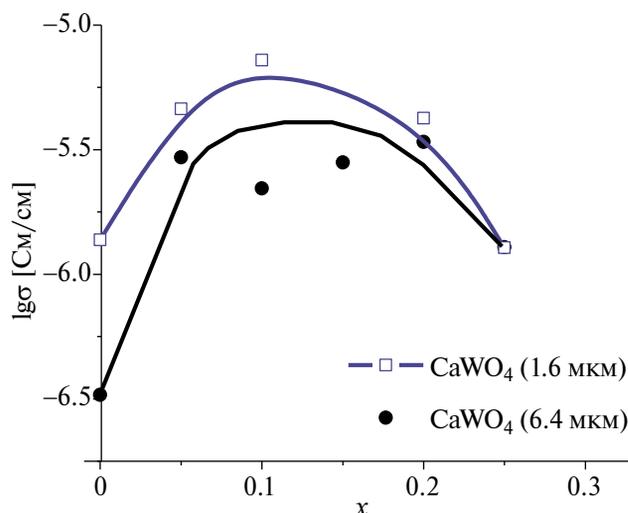


Рис. 8. Зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером зерен CaWO_4 от мольного содержания оксида алюминия.

Концентрационные зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером зерен вольфрамата кальция представлены на рис. 8.

Установлено, что максимальное значение проводимости композитов, содержащих измельченный вольфрамат кальция (со средним размером зерен 1.6 мкм), приблизительно в 2 раза выше проводимости композитов с неизмельченным CaWO_4 (со средним размером зерен 6.4 мкм). Однако при измельчении возрастает и собственная проводимость вольфрамата кальция. Согласно данным [27], проводимость керамических образцов CaWO_4 , полученных твердофазным синтезом и осаждением из раствора, на полтора порядка выше проводимости монокристаллов, что свидетельствует о преобладании переноса по поверхности и границам зерен. Таким образом, измельчение вольфрамата кальция привело к увеличению вклада зернограничной проводимости. Рост проводимости композита, таким образом, обусловлен увеличением площади двух типов границ: $\text{CaWO}_4/\text{CaWO}_4$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaWO}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом получены серии композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером зерен компонентов. Методами РФА и ТГ–ДСК установлено отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов. Морфология композитов и их компонентов, а также элементный состав исследованы методами ПЭМ и СЭМ-ЭДА. Обнаружено «втягивание» наночастиц оксида алюминия в приповерхностные слои зерен вольфрамата кальция, обусловленное разностью поверхностных энергий CaWO_4 и Al_2O_3 .

При последовательном увеличении содержания дисперсной добавки происходит постепенное заполнение приповерхностных слоев вольфрамата кальция мелкими зернами оксида алюминия, что приводит к образованию сплошной матрицы высокопроводящих межфазных границ $\text{CaWO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и росту ионной проводимости композитов.

Изменение площади удельной поверхности порошка оксида алюминия, используемого для получения композитов, в пределах 20–77 $\text{m}^2/\text{г}$ не привело к значимым изменениям проводимости композитов, что, вероятно, связано с полидисперсностью порошков Al_2O_3 . Измельчение порошка вольфрамата кальция (уменьшение размера зерен в 4 раза), используемого для получения композитов, привело к росту ионной проводимости композитов в два раза, что обусловлено увеличением площади границ $\text{CaWO}_4/\text{CaWO}_4$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaWO}_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 123031300049-8) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанного Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008. 258 с.
2. *Nemudry A., Uvarov N.* Nanostructuring in Composites and Grossly Nonstoichiometric or Heavily Doped Oxides // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 2491-2494.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.002>
3. *Улихин А.С., Уваров Н.Ф.* Ионная проводимость композиционных твердых электролитов $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$ // *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 608-612.
<https://doi.org/10.31857/S0424857021080144>
4. *Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Смирнов С.В., Тюткова Ю.Б., Егоров А.А., Смирнов И.В., Коновалов А.А., Баринов С.М., Комлев В.С.* Влияние комплексных добавок на основе оксидов железа, кобальта, марганца и силиката натрия на спекание и свойства низкотемпературной керамики $3Y-TZP-Al_2O_3$ // *Журн. неорганической химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 1120-1125.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080195>
5. *Saad A., Fedotov A.K., Svito I.A., Mazanik A.V., Andrievsky B.V., Patryn A.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V.* AC Conductance of $(Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ Nanocomposites // *Prog. Solid State Chem*. 2006. V. 34. P. 139-146.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.011>
6. *Knauth P.* Ionic Conductor Composites: Theory and Materials // *J. Electroceram*. 2000. V. 5. P. 111-125.
<https://doi.org/10.1023/A:1009906101421>
7. *Liang C.C.* Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminium Oxide Solid Electrolytes // *J. Electrochem. Soc*. 1973. V. 120(10). P. 1289-1292.
<https://doi.org/10.1149/1.2403248>
8. *Mateyshina Y., Uvarov N.* The Effect of Oxide Additives on the Transport Properties of Cesium Nitrite // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324 P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.017>
9. *Ulihin A.S., Uvarov N.F., Rabadanov K.S., Gafurov M.M., Gerasimov K.B.* Thermal, Structural and Transport Properties of Composite Solid Electrolytes (1-x) $(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ // *Solid State Ionics*. 2022. V. 378. P.115889.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115889>
10. *Ulikhin A.S., Uvarov N.F., Kovalenko K.A., Fedin V.P.* Ionic Conductivity of Tetra-n-Butylammonium Tetrafluoroborate in the MIL-101(Cr) Metal-Organic Framework // *Micropor. Mesopor. Mater*. 2022. V. 332. P.111710.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111710>
11. *Уваров Н.Ф., Хайретдинов Э.Ф., Братель Н.Б.* Композиционные твердые электролиты в системе $AgI-Al_2O_3$ // *Электрохимия*. 1993. Т. 29. № 11. С.1406-1410.
12. *Guseva A., Pestereva N., Uvarov N.* New Oxygen Ion Conducting Composite Solid Electrolytes $Sm_2(WO_4)_3-WO_3$ // *Solid State Ionics*. 2023. V. 394. P. 116196.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116196>
13. *Jow T., Wagner J.B.* Effect of Dispersed Alumina Particles on the Electrical Conductivity of Cuprous Chloride // *J. Electrochem. Soc*. 1979. V. 126. P. 1963-1972.
14. *Shahi K., Wagner J.B.* Ionic Conductivity and Thermoelectric Power of Pure and Al_2O_3 -Dispersed AgI // *J. Electrochem. Soc*. 1981. V. 128. P. 6-13.
15. *Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Кузнецов Д.К., Бояришинова А.А., Гардт В.А.* Электропроводность композитов $MeWO_4-Al_2O_3$ (Me – Ca, Sr) Al_2O_3 // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 4. С. 208-215.
<https://doi.org/10.31857/S0424857023040072>
16. *Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K.* Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review // *Prog. Mater. Sci*. 2015. V. 72. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
17. *Потанина Е.А., Орлова А.И., Нохрин А.В., Михайлов Д.А., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Белкин О.А., Ланцев Е.А., Токарев М.Г., Чувильдеев В.Н.* Мелкозернистые вольфраматы $SrWO_4$ и $NaNd(WO_4)_2$ со структурой шеелита, полученные методом искрового плазменного спекания // *Журн. неорганической химии*. 2019. Т. 64. № 3. С. 243-250.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19030164>
18. *Repelin Y., Husson E.* Etudes Structurales d'Alumines de Transition. I-Alumines Gamma et Delta // *Mater. Res. Bull*. 1990. V. 25. P. 611-621.
19. *Запольский А.К.* Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.
20. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
21. *Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф., Василенко Н.А., Бекетов И.В., Селезнёва Н.В.* Транспортные свойства композитов $La_2(WO_4)_3-Al_2O_3$ // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 12. С. 894-904.
<https://doi.org/10.31857/S0424857023120095>
22. *Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф., Белятова В.А., Корона Д.В.* Кислородно-ионные композиты MWO_4-SiO_2 (M – Sr, Ba) // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 8. С. 448-455.
<https://doi.org/10.31857/S0424857023080066>
23. *Guseva A., Pestereva N., Otcheskikh D., Kuznetsov D.* Electrical Properties of $CaWO_4-SiO_2$ Composites // *Solid State Ionics*. 2021. V. 364 P.115626.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626>

24. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Отческих Д.Д., Воспротина 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. 721-725. <https://doi.org/10.1134/S0424857019060094>
25. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н. Синтез и электрические свойства композитов $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{-SiO}_2$ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 426-432. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2260164X>
26. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
27. Пестерева Н.Н., Сафонова И.Г., Нохрин С.С., Нейман А.Я. Влияние дисперсности MWO_4 (M = Ca, Sr, Ba) на интерфейсные процессы в ячейках $(+/-)\text{WO}_3|\text{MWO}_4|\text{WO}_3(-/+)$ и транспортные свойства метакомпозитных фаз // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 940-946.