

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Лопатин Дмитрий Александрович

Электроперенос в вольфраматах РЗЭ (лантана, самария, европия и гадолиния)
и композитах на их основе

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент **Гусева Анна Федоровна**

Официальные оппоненты:

Медведев Дмитрий Андреевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах

Красненко Татьяна Илларионовна, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Улихин Артем Сергеевич, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), старший научный сотрудник лаборатории неравновесных твердофазных систем

Защита состоится 25 марта 2021 года в 12:00 часов
на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01
по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1928>

Автореферат разослан «___» февраля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы

Высокотемпературные кислородно-ионные проводники представляют большой интерес благодаря их выдающимся электрическим свойствам, которые могут использоваться в основном для различных электрохимических применений, включая высокотемпературные топливные элементы, ионопроводящие мембраны, газовые датчики и т. д. [1–2]. Метод гомогенного допирования с помощью гетеровалентных добавок, широко используемый для улучшения ионной проводимости, имеет определенные ограничения. Во многих случаях существует низкий предел растворимости допанта в решетке оксидной матрицы. С другой стороны, при высокой концентрации допанта электропроводность твердого электролита может уменьшаться из-за ассоциации дефектов. Другая серьезная проблема традиционных кислородно-ионных твердых электролитов – это высокое сопротивление границ их зерен, которое становится низким только в плотной керамике, полученной после длительного высокотемпературного отжига. Добавление гетерогенных примесей в твердые O^{2-} - электролиты (например, в стабилизированный диоксид циркония) приводит к уменьшению проводимости [3]. Этот эффект вызван стабилизацией границ зерен и интерфейсов, которые выступают в качестве барьеров для быстрого ионного переноса, происходящих в объеме зерна. Аналогичное явление характерно для композиционных материалов на основе суперионных соединений [4–6].

В отличие от суперионных проводников, проводимость плохо проводящих материалов можно сильно увеличить при гетерогенном допировании, то есть добавлении высокодисперсных инертных частиц, таких как Al_2O_3 , SiO_2 , и т. д. Причиной повышения проводимости образующихся композитных материалов является участие в электропереносе границ зерен и интерфейсов, которые, в отличие от суперионных систем, действуют как каналы проводимости. На сегодняшний день было получено и исследовано огромное количество композитных материалов: обзоры Майера [5], Агравала и Гупты [7], Уварова [8], Ярославцева [9] и др. содержат сотни ссылок на литературу, касающуюся получения и транспортных свойств композитных твердых электролитов различного типа. Однако эффект увеличения ионной проводимости хорошо изучен лишь для систем с катионной проводимостью. Композитные твердые электролиты с проводимостью по ионам кислорода впервые были обнаружены Нейманом с сотр. [10–17]. Резкое увеличение кислородно-ионной проводимости наблюдалось при добавлении оксида вольфрама к вольфраматам щелочноземельных металлов со структурой шеелита. Полученный эффект объяснялся распространением WO_3 по границам зерен вольфрамата с образованием поверхностной высокопроводящей кислород-ионной фазы.

Вольфраматы $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = La, Sm, Eu, Gd$) со структурой «дефектного шеелита» характеризуются низкими потенциальными барьерами для внутримолекулярных перегруппировок тетраэдров WO_4 . В литературе отсутствуют сведения о характере их проводимости. Поскольку структура и основные физические свойства $Me_2(WO_4)_3$ подобны таковым для вольфраматов щелочноземельных металлов, можно ожидать, что вольфраматы РЗЭ также окажутся кислородно-ионными проводниками, транспортные свойства которых можно улучшить с помощью гетерогенного допирования.

Можно предположить, что по аналогии с системами $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) эффект увеличения проводимости будет наблюдаться также в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ и при поддержке гранта РФФИ 14-03-00804_а (2014-2016 гг.), проект FEUZ-2020-0052.

Цель работы: установление влияния природы РЗЭ и дисперсной добавки на транспортные свойства вольфраматов РЗЭ со структурой $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ и композитов на их основе.

В рамках поставленной цели решались следующие основные *задачи*:

1) комплексное изучение транспортных свойств керамических образцов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, включающее исследование общей и парциальной ионной проводимости с использованием метода электрохимического импеданса, измерения ЭДС концентрационных ячеек, анализа зависимостей проводимости от температуры и активности кислорода в газовой фазе;

2) систематическое исследование состава, природы и подвижности носителей заряда в индивидуальных вольфраматах с использованием метода Тубандта;

3) установление механизма электро- и массопереноса в системах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) в экспериментах по электроповерхностному переносу, проведенных под действием электрического поля;

4) исследование характера проводимости и морфологии эвтектических композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ и создание модели, которая адекватно описывает транспортные свойства данных композитов;

5) получение экспериментальных свидетельств о существовании поверхностной микрофазы на границе раздела $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$.

Научная новизна работы и теоретическая значимость:

1) Впервые получены доказательства кислородно-ионной проводимости вольфраматов РЗЭ со структурой дефектного шеелита;

2) Впервые доказано образование поверхностной микрофазы на интерфейсе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$;

3) Впервые обнаружен композитный эффект в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$;

4) Впервые получена модель, которая адекватно описывает концентрационную зависимость ионной проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$.

Практическая значимость

Так как вольфраматы РЗЭ обладают кислородно-ионной проводимостью, то их можно использовать в качестве матриц для создания композитных твердых электролитов. Гетерогенное допирование $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ высокодисперсными добавками может использоваться для увеличения ионной проводимости.

Ввиду того, что в результате гетерогенного допирования ионная проводимость возрастает, то данный прием можно использовать как метод получения новых композитных твердых электролитов.

Для исследования физико-химических свойств синтезированных объектов использованы современные методы исследования и приборы высокой точности. Параметры элементарной ячейки определены методом рентгеновской дифракции (уточнение параметров ячейки проводилось с помощью пакета программ Fullprof-2011); электрические измерения выполнены методом импедансной спектроскопии в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода и паров воды. Структура композитов, а также их морфология и элементный состав исследованы методами СЭМ и ПЭМ.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) определение типа носителей заряда, обуславливающих процессы электро- и массопереноса в вольфраматах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$);
- 2) интерпретация процессов, происходящих под воздействием электрического поля на границе раздела $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$);
- 3) эффект резкого увеличения электропроводности при гетерогенном допировании вольфрамата самария оксидом вольфрама.
- 4) определение толщины и состава поверхностной микрофазы, образующейся на межфазной границе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ в композитах $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$.

Личный вклад соискателя. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез керамических образцов, исследование их электротранспортных свойств различными методами и математическая обработка полученных результатов. Автор принимал участие в электронно-микроскопических исследованиях, проводимых в центре коллективного пользования ИЕНиМ УрФУ. Анализ и обсуждение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем к.х.н. Гусевой А.Ф при консультации с д.х.н. Анимицей И.Е. Соискатель принимал непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций.

Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность результатов обеспечена использованием современного точного оборудования, сравнением полученных данных с литературой по данной теме и апробацией результатов в рецензируемых изданиях. Результаты данной работы представлены на конференциях: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии; Ломоносов 2017; Проблемы теоретической и экспериментальной химии XXVII, XXVIII, XXIX (2017, 2018, 2019 гг.); III Байкальский материаловедческий форум; ASRTU-2018 in Ekaterinburg; V Международная молодежная научная конференция, посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018; 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry; Юбилейный международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов"; Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов); 14 International conference «Fundamental problems of solid state ionics».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science, 1 статья в сборнике и 16 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 6-ти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 125 страниц, 4 таблицы, 71 рисунок и список литературы из 110 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отмечена актуальность, новизна и практическая значимость работы, указаны цель и задачи работы.

В **главе 1** приведен обзор литературы. Представлены литературные данные о структуре и транспортных свойствах вольфраматов трехвалентных металлов, теории, объясняющие механизм возникновения композитного эффекта проводимости, а также расчеты проводимости композитов по уравнению смешения для различных систем.

В **главе 2** подробно описаны использованные экспериментальные методики. Все исследуемые фазы получены твердофазным синтезом из реактивов квалификации «ос.ч.»: La_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 и WO_3 . Композиты $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$, где $\varphi = 0 - 0.66$ – об. доли получены механическим смешением на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker), излучение $\text{Cu K}\alpha$, интервал углов $2\theta = 9-82^\circ$, с шагом 0.05° и экспозицией 1 с при комнатной температуре.

Термогравиметрические и ДСК исследования проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 PC LUXX с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 AEOLOS.

Измерение электропроводности проводили двухконтактным методом как с помощью моста переменного тока E7-22 на частоте $f = 1$ кГц, так и методом электрохимического импеданса при помощи импедансметра Z-1000P (ЗАО «Элинс», г. Черноголовка) на частотах 100 Гц...1 МГц.

Парциальное давление кислорода контролировали электрохимическим насосом и датчиком на базе Y-стабилизированного ZrO_2 . Методом ЭДС измеряли суммарные ионные числа переноса в кислород-воздушной концентрационной ячейке.

Электронно-микроскопическое исследование брикетов образцов до и после экспериментов, а также исследование элементного состава образцов проводили с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam, CarlZeissNTS, Германия (ЦКП ИЕН УрФУ) и JEM 2010 (ЦКП «НЦИК» института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

В **главе 3** представлены результаты исследования электрических и транспортных свойств вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$).

Согласно результатам РФА вольфраматы лантана, самария, европия и гадолиния получились однофазные. Параметры элементарных ячеек, рассчитанные экспериментально, закономерно уменьшаются с увеличением порядкового номера РЗЭ (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек теоретические и рассчитанные экспериментально для вольфраматов лантана, самария, европия и гадолиния

Фаза	Параметры элементарной ячейки теоретические (согласно [18–20])				Параметры элементарной ячейки, рассчитанные экспериментально			
	a	b	c	β	a	b	c	β
$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$	7.878	11.839	11.657	109.3°	7.877	11.841	11.675	109.2°
$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$	7.684	11.465	11.426	109.8°	7.692	11.496	11.461	109.7°
$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	7.665	11.441	11.406	109.6°	7.680	11.457	11.413	109.6°
$\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$	7.656	11.413	11.388	109.6°	7.672	11.409	11.441	109.6°

ТГ-исследование не выявило изменения массы образцов (рис. 1).

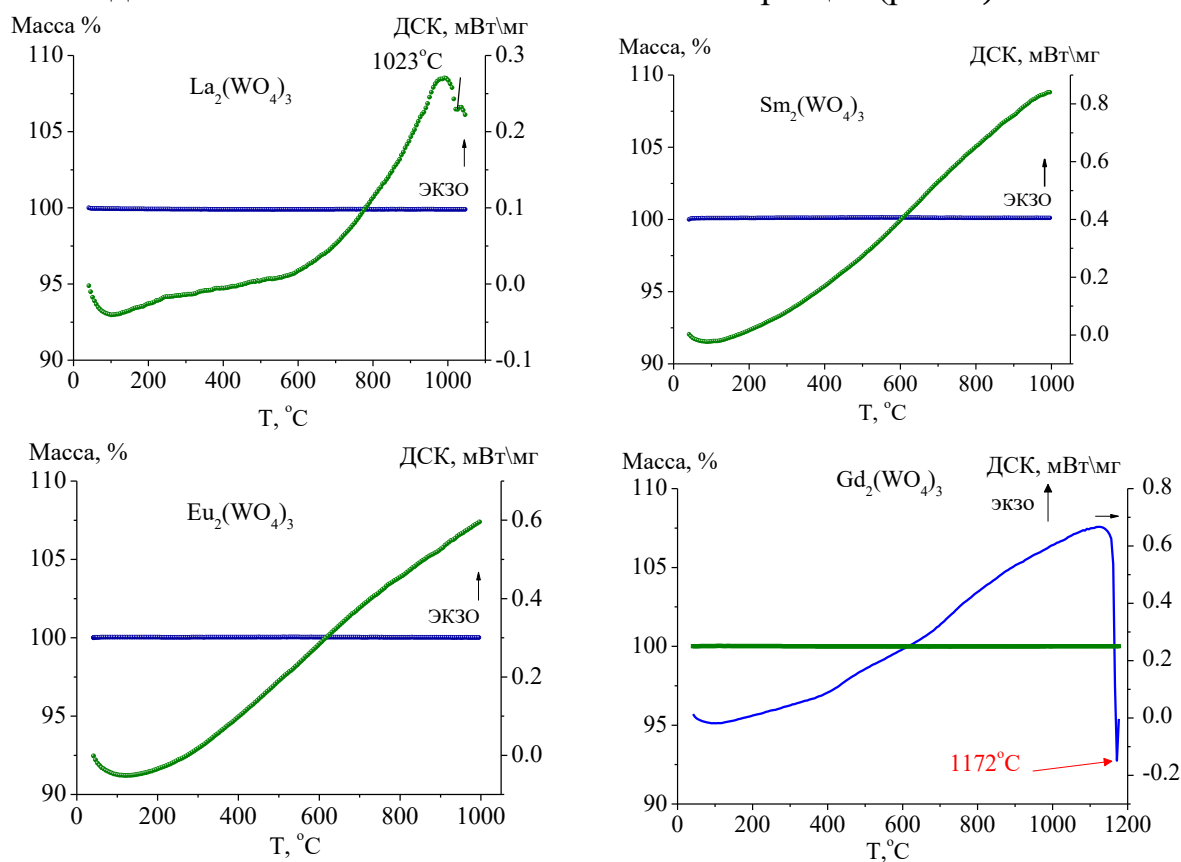


Рисунок 1 – Данные ТГ, ДСК вольфраматов РЗЭ

На кривых ДСК никаких тепловых эффектов не обнаружено. У $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ тепловые эндозффекты при температурах 1023°С и 1172°С, соответственно, обусловлены полиморфным превращением, описанным в [18, 19, 21, 22].

Для установления вклада ионной проводимости были проведены исследования зависимости проводимости $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ от давления кислорода в газовой фазе.

Изотермы проводимости $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ в зависимости от парциального давления кислорода представлены на рисунке 2.

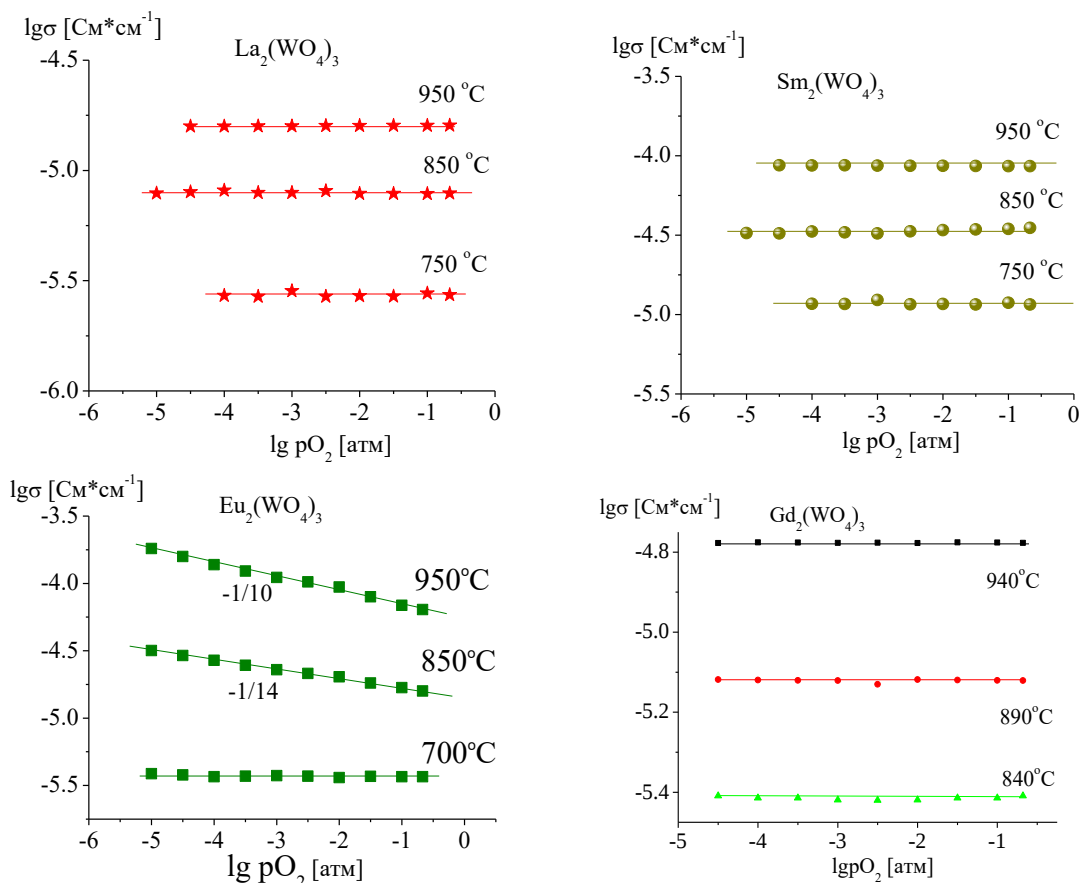


Рисунок 2 – Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе для $Ln_2(WO_4)_3$

Как видно, электропроводность вольфраматов лантана, самария и гадолиния практически не зависит от давления кислорода, что свидетельствует об ионном характере проводимости исследуемых объектов. Для $Eu_2(WO_4)_3$ отрицательный наклон на зависимости $\lg \sigma - \lg p_{O_2}$ свидетельствует о наличии небольшого вклада электронной проводимости n-типа, который уменьшается с понижением температуры. Наличие электронного вклада связано с возможностью изменения европием степени окисления.

Сумма ионных чисел переноса измерена методом ЭДС в интервале температур 700 – 950 °C (рис. 3). Ввиду недостаточной плотности керамики (эффективная плотность $\approx 80\%$) данный метод использовали в качестве оценочного для вольфраматов $La_2(WO_4)_3$ и $Eu_2(WO_4)_3$.

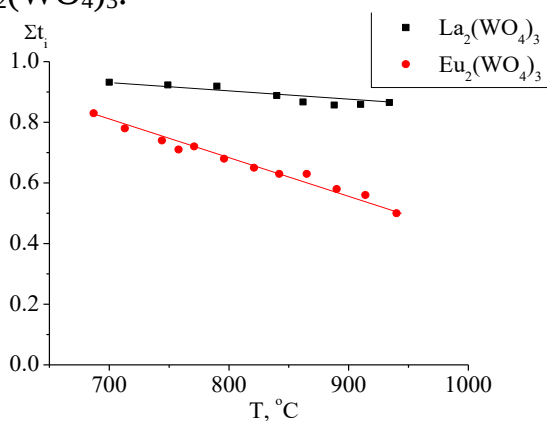


Рисунок 3 – Температурные зависимости чисел переноса $Ln_2(WO_4)_3$

Исходя из значений суммы ионных чисел переноса, вычисленных из зависимости $\lg \sigma - \lg pO_2$ (для $La_2(WO_4)_3$, $Sm_2(WO_4)_3$, $Eu_2(WO_4)_3$ $\sum t_i = 1$, для $Eu_2(WO_4)_3$ $\sum t_i = 0.77 - 1$) и значений общей проводимости, получены политемпературные зависимости ионной проводимости вольфраматов РЗЭ, представленные на рис. 4.

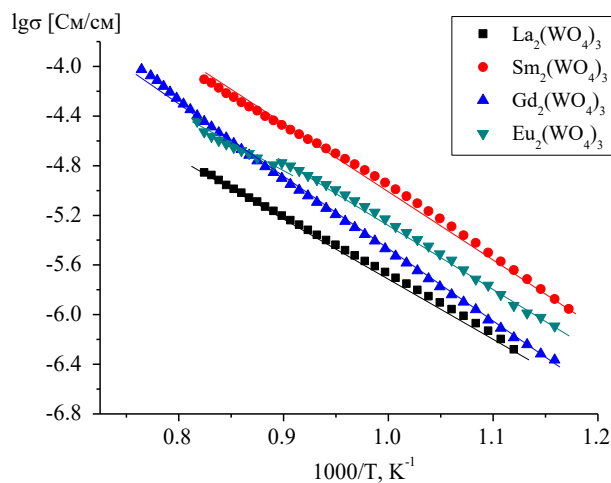


Рисунок 4 – Температурная зависимость ионной проводимости $Ln_2(WO_4)_3$

Для всех вольфраматов РЗЭ, кроме $Eu_2(WO_4)_3$, политемпературные зависимости проводимости представлены одним участком. У вольфрамата европия присутствует высокотемпературный участок с низкой энергией активации, природа которого пока не поддается трактовке (в данном интервале температур у $Eu_2(WO_4)_3$ отсутствуют полиморфные превращения).

Энергия активации в исследованном интервале температур составляет 1.00 эВ для $La_2(WO_4)_3$, 1.10 эВ для $Sm_2(WO_4)_3$ и 1.18 эВ для $Gd_2(WO_4)_3$. В случае $Eu_2(WO_4)_3$ энергия активации для высокотемпературного и низкотемпературного участков составила 0.89 эВ и 1.00 эВ, соответственно. Электропроводность уменьшается в ряду $Sm_2(WO_4)_3$, $Eu_2(WO_4)_3$, $Gd_2(WO_4)_3$, $La_2(WO_4)_3$.

На рисунке 5а представлена зависимость ионной проводимости вольфраматов $Ln_2(WO_4)_3$ от кристаллического радиуса (КЧ = 8) [23] Ln^{3+} .

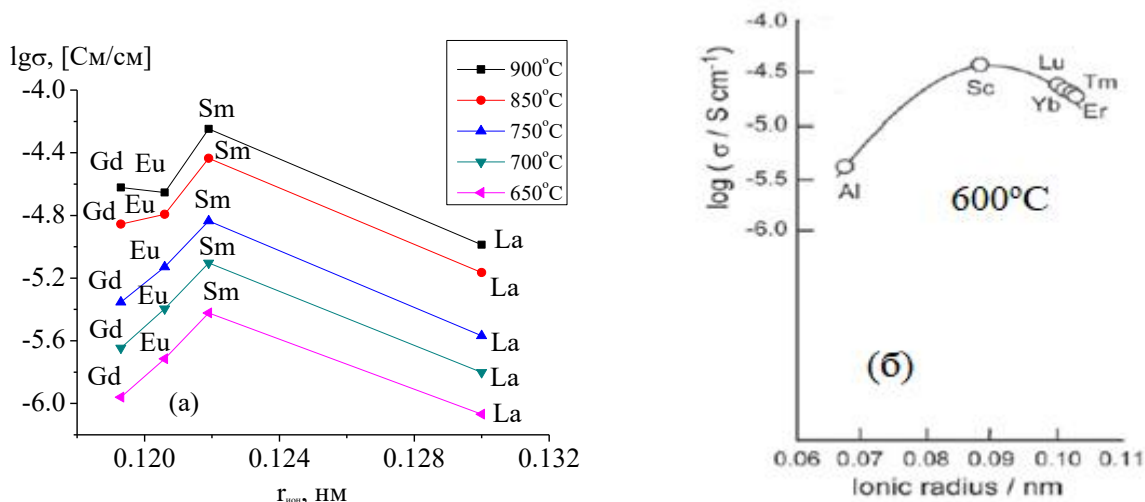
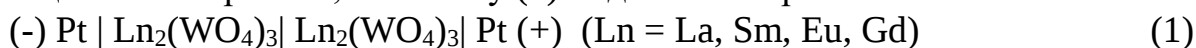


Рисунок 5 – Зависимость электропроводности $Ln_2(WO_4)_3$ со структурой $Eu_2(WO_4)_3$ (а) и $Me_2(WO_4)_3$ со структурой $Sc_2(WO_4)_3$ (б) от ионного радиуса

Как видно из рис. 5а, ионная проводимость $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ увеличивается с увеличением ионного радиуса от Gd^{3+} к Sm^{3+} , затем от Sm^{3+} к La^{3+} резко уменьшается. Данную зависимость можно объяснить следующим образом: при увеличении ионного радиуса Ln^{3+} увеличивается длина связи $\text{Ln}-\text{O}$, в связи с чем облегчается ее разрыв, что приводит к увеличению подвижности O^{2-} - ионов. Но, с другой стороны, рост радиуса Ln^{3+} приводит к уменьшению свободного объема миграции ионов кислорода. В результате эти два противодействующих фактора приводят к тому, что зависимость проводимости вольфрамов РЗЭ от радиуса Ln^{3+} является немонотонной, имеет характер кривой с максимумом. Самую высокую проводимость среди исследованных вольфрамов РЗЭ имеет $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$. По-видимому, для структуры «дефектного шеелита», размеры иона самария являются оптимальными для создания условий для быстрого транспорта O^{2-} .

Немонотонное изменение проводимости изоструктурных соединений от радиуса катиона не является чем-то необычным и описано литературе. Так, Иманака с сотр. [24] установил, что зависимость электропроводности вольфрамов РЗЭ со структурой $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ имеет вид кривой с максимумом, рис. 5б.

Тип носителей заряда в вольфраматах РЗЭ был определен методом Тубандта. Электролиз $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ по Тубандту проводили при температуре 950°C , в двухсекционном варианте, на ячейку (1) подавали напряжение $U = 300 \text{ В}$.



В ходе экспериментов наблюдалось воспроизводимое уменьшение массы катодной секции вольфрамов лантана, самария, европия и гадолиния, что свидетельствует о переносе отрицательно заряженных ионов (рис. 6). Так как перенос иона кислорода не может привести к изменению массы образцов, то наблюдаемое в эксперименте изменение масс секций, по-видимому, обусловлено переносом $[\text{WO}_4]^{2-}$.

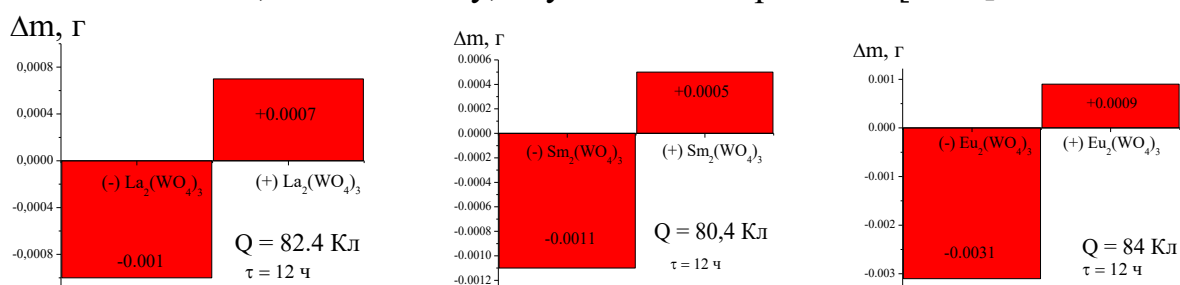
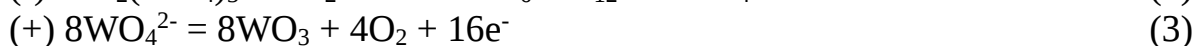
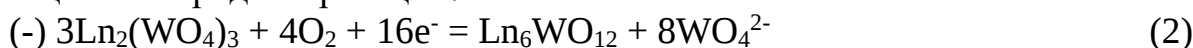


Рисунок 6 – Типичные диаграммы изменения масс брикетов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

После экспериментов с вольфраматами $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ в анодной секции выкристаллизовывался WO_3 . Исходя из этого, можно предположить следующие электродные реакции:



В случае вольфрамата лантана рентгенофазовый анализ брикетов со стороны их контакта с электродами показал наличие фазы $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ (т.е. фазы, обогащенной вольфрамом) в прианодной области и $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ (т.е. фазы, обогащенной лантаном) – в прикатодной. Данные РФА приэлектродных областей представлены на рис. 7.

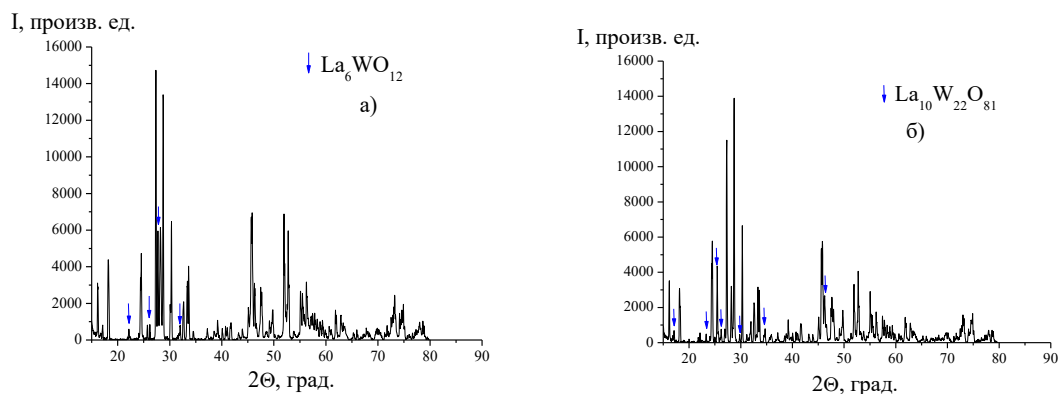
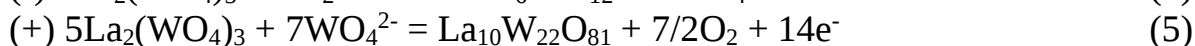
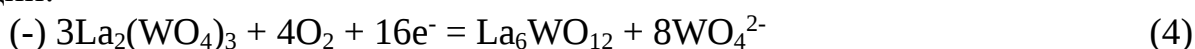


Рисунок 7 – Данные РФА поверхности катодного брикета $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (а) и анодного брикета $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ со стороны электрода (б)

Исходя из этих данных, можно предположить следующие электродные реакции:

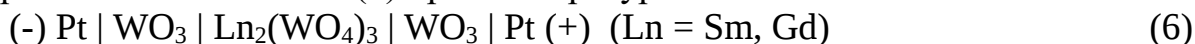


Числа переноса вольфрамат-иона, рассчитанные согласно закону Фарадея для вольфраматов лантана, самария, европия и гадолиния незначительны и составляют от 1 до 5%.

Полученные данные указывают на то, что $[\text{WO}_4]^{2-}$ не вносит существенного вклада в электроперенос, следовательно, доминирующий перенос в исследуемых системах осуществляется частицами, не вносящими вклад в изменение массы. Очевидно, что этими носителями являются ионы кислорода.

В **главе 4** представлены результаты исследования электроповерхностного переноса в системе $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$).

Эксперименты по втягиванию оксида вольфрама в керамику вольфраматов самария и гадолиния под действием электрического поля проводили в электрохимической ячейке (6) при температуре 880°C .



При пропускании электрического тока через ячейку (6) во всех экспериментах происходило уменьшение массы брикетов WO_3 и увеличение массы брикета $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). Во всех опытах убыль массы катодного брикета WO_3 была существенно больше, чем анодного, что свидетельствует о миграции оксида вольфрама в анионной форме (WO_4^{2-}). Типичная диаграмма изменения масс брикетов ячейки (6) представлена на рис. 8.

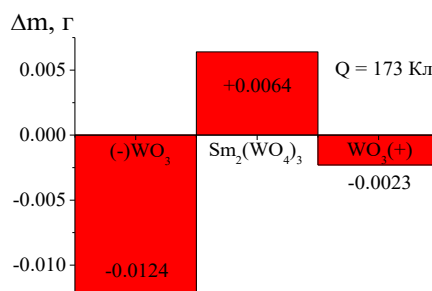


Рисунок 8 – Диаграмма изменения масс брикетов в ячейке (6) после экспериментов по ЭПП

Схема твердофазного растекания оксида вольфрама по внутренней поверхности керамики вольфрамата самария (гадолиния) с образованием двухфазного композита представлена на рис. 9.

Контактные поверхности брикетов вольфраматов самария и гадолиния, изначально бесцветные, после пропускания электрического тока через ячейку (6) приобретали зеленую окраску, характерную для WO_3 . На сколах брикетов $Ln_2(WO_4)_3$ со стороны катода фиксировали образование зеленого слоя, толщина которого увеличивалась с ростом количества электричества, пропущенного через ячейку. Данные РФА сколов брикетов $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = Sm, Gd$) после экспериментов по ЭПП показали наличие двух фаз – вольфрамата самария (или гадолиния) и оксида вольфрама.

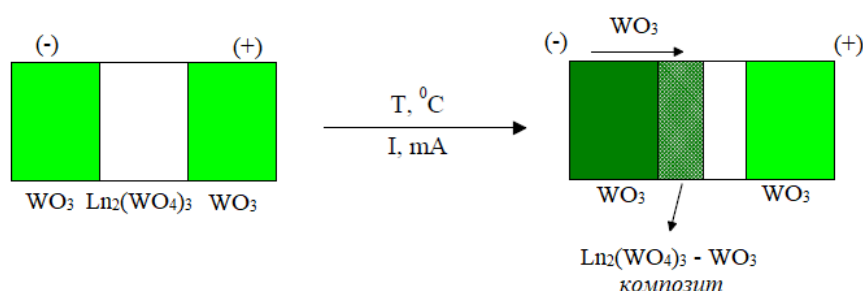


Рисунок 9 – Схема образования композита в результате твердофазного растекания оксида вольфрама по поверхности керамики вольфрамата и изменение окраски брикетов до и после эксперимента

Изменение массы брикета $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = Sm, Gd$) было прямо пропорционально количеству электричества, пропущенного через ячейку (6), рис. 10.

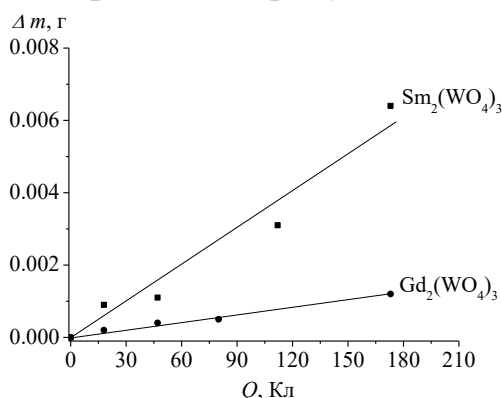


Рисунок 10 – Зависимость изменения массы брикетов $Sm_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$ от количества электричества, пропущенного через ячейку (6)

ЭДА-исследование скола брикетов $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = Sm, Gd$) после эксперимента по ЭПП показало, что атомное отношение $W/Sm \approx 3$, $W/Gd \approx 4.6$ (стехиометрическое соотношение в вольфраматах $Ln_2(WO_4)_3$ $W/Ln = 1.5$). Этот факт показывает, что в результате ЭПП образец действительно обогащается оксидом вольфрама.

Таким образом, в ходе электроповерхностного переноса в системах $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ – WO_3 ($\text{Me} = \text{Sm}, \text{Gd}$) образуется двухфазный композит, состоящий из $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ (или $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$) и WO_3 .

В **главе 5** представлены результаты исследования электрических свойств эвтектических композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$.

РФА композитов (рис. 11а) показывает, что они состоят из двух фаз: вольфрамата самария и оксида вольфрама.

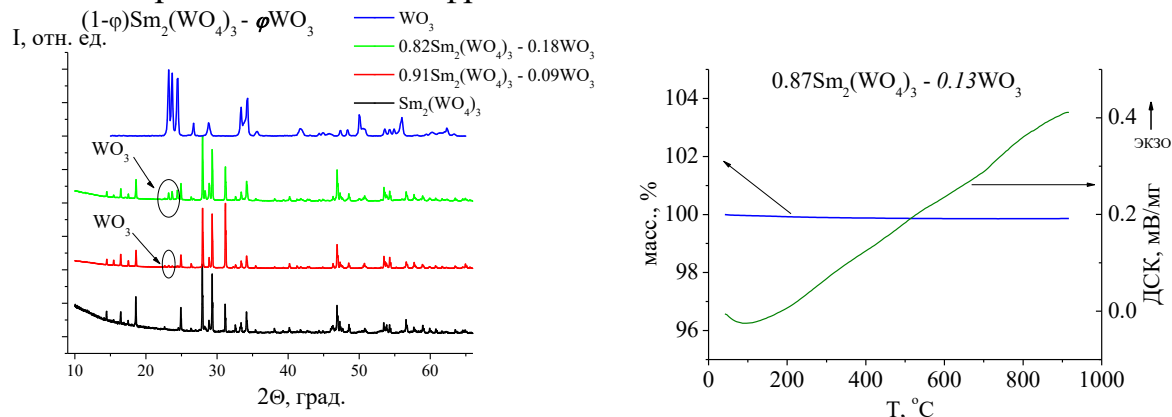


Рисунок 11 – РФА (а) и ТГ-ДСК (б) композитов

Согласно данным ТГ-ДСК композита $0.87\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.13\text{WO}_3$ (рис. 11б) масса образца неизменна во всем исследуемом температурном интервале, тепловых эффектов не обнаружено.

СЭМ-изображения сколов брикетов $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, WO_3 и $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ представлены на рисунке 12.

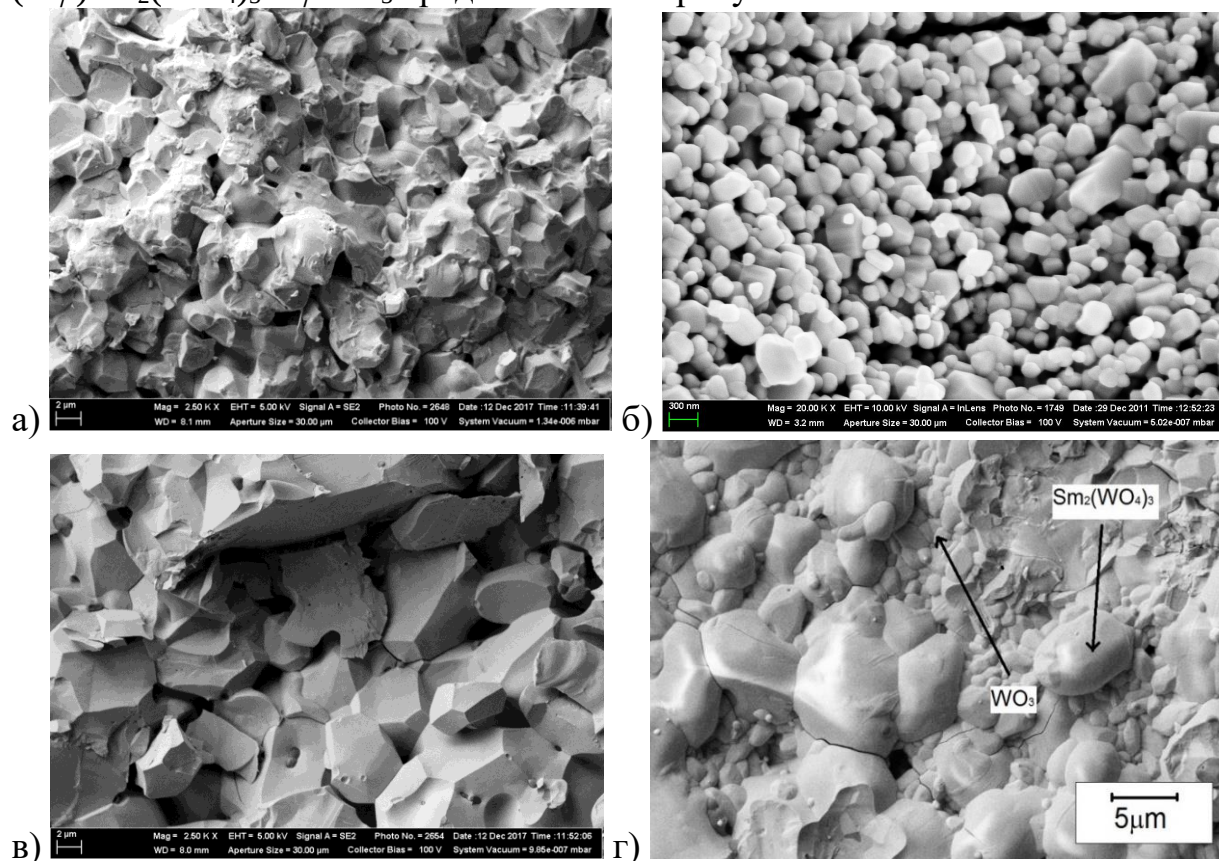
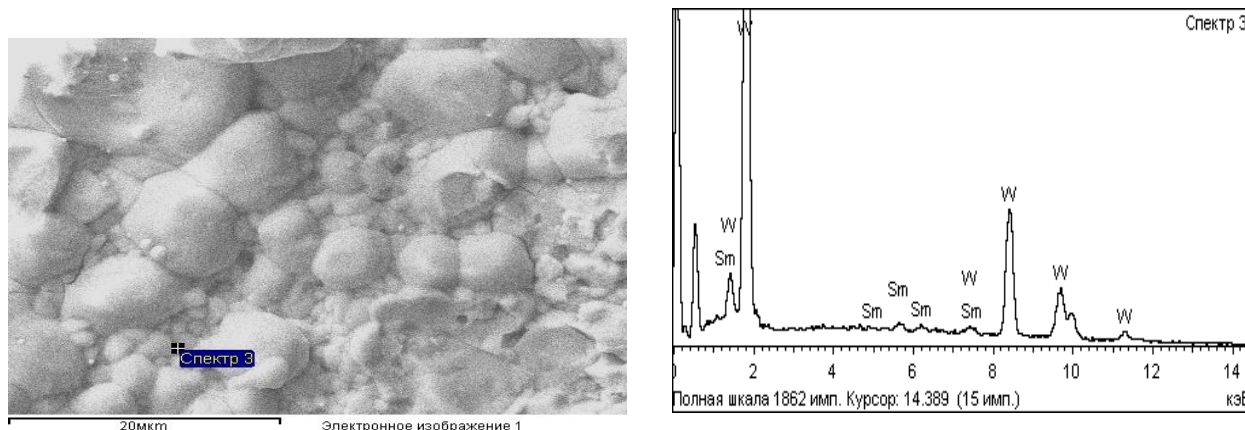
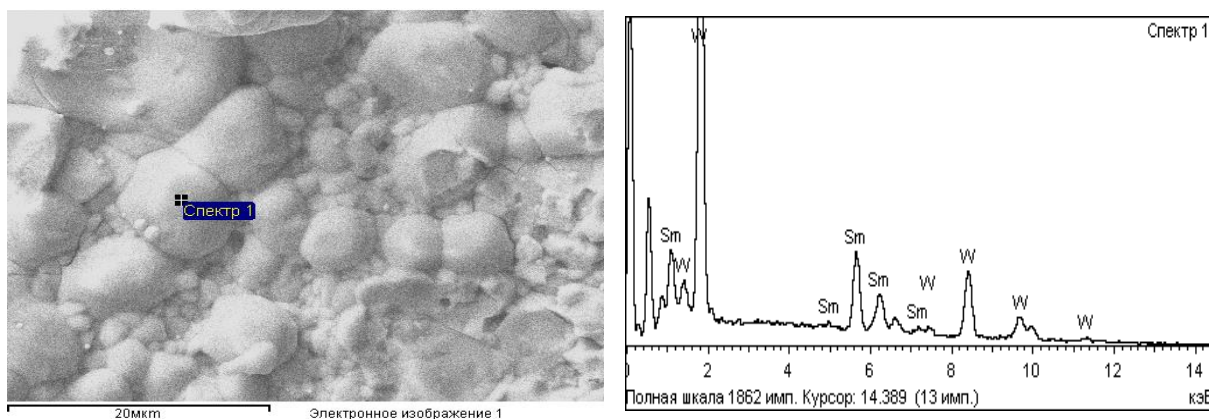


Рисунок 12 – СЭМ-изображение скола брикета а) $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, б) WO_3 , в) $0.95\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.05\text{WO}_3$, г) $0.66\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.34\text{WO}_3$

Оксид вольфрама мелкодисперсный, а вольфрамат самария – крупнозернистый (5-10 мкм). В композитах с малым содержанием WO_3 зерен WO_3 не было обнаружено в отличие от композита с большим содержанием. Это можно объяснить растеканием WO_3 по границам зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ с образованием поверхностной фазы предположительного состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$.

Об этом свидетельствуют результаты ЭДА (рис. 13), которые показывают, что атомное соотношение W/Sm на поверхности зерен вольфрамата самария близко к 3.

а)



б)

Рисунок 13 – ЭДА исследование скола брикета $0.66\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.34\text{WO}_3$: а) крупные зерна; б) мелкие зерна

Доказательство существования поверхностной микрофазы «X», образующейся в месте контакта $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 , было также получено методом ПЭМ (см. рис. 14).

На ПЭМ изображении четко видна граница раздела фаз $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и микрофазы «X». Атомное соотношение W/Sm в поверхностной микрофазе «X», определенное в методе ПЭМ, приближенно равно 3. Это позволило сделать вывод о том, что предположительный состав микрофазы – $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$. Такая фаза отсутствует на фазовой диаграмме $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ [18], но, вероятно, при определенных условиях может образовываться на поверхности зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$. Как видно из рис. 14, толщина пленки поверхностной фазы состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$ составляет около 10 нм.

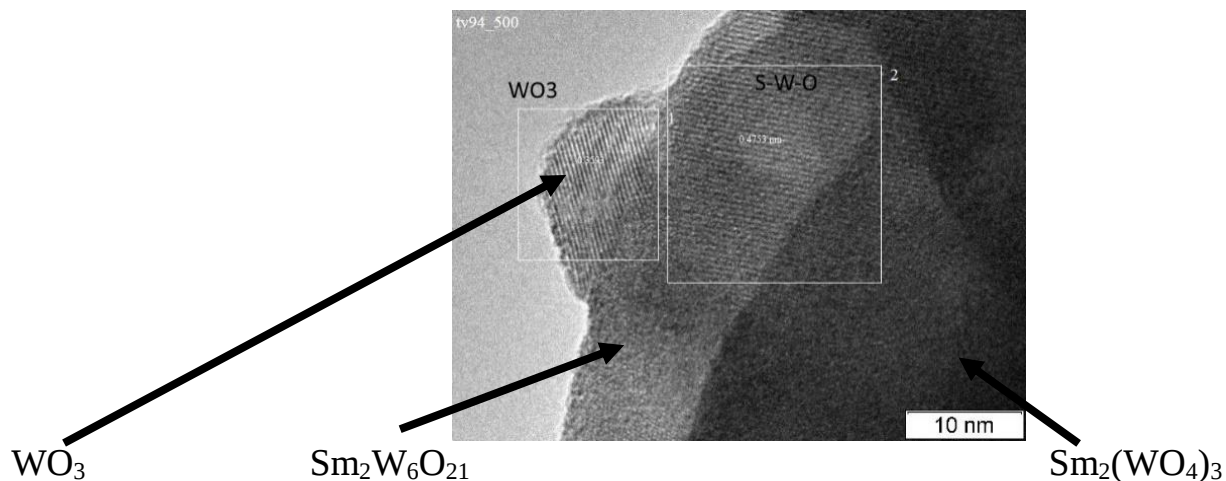


Рисунок 14 – ПЭМ-изображение интерфейса $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$

Электропроводность композитов измерена методом электрохимического импеданса. Было показано, что добавка полупроводника WO_3 к $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к резкому увеличению проводимости (рис. 15).

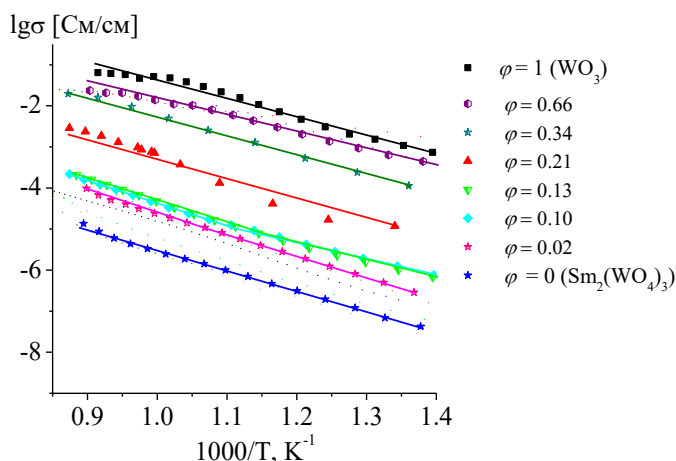


Рисунок 15 – Температурные зависимости электропроводности композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$, $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3

Установлено, что проводимость композитов растет с увеличением количества WO_3 , приближаясь к электропроводности оксида вольфрама.

Для того, чтобы установить характер проводимости композитов, были измерены зависимости электропроводности композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ от парциального давления кислорода в газовой фазе P_{O_2} в температурном интервале 800 – 900°C, которые представлены на рис. 16.

Можно видеть, что проводимость композитов с содержанием WO_3 менее 0.13 об. доли (0.40 мол. доли) не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер. При содержании WO_3 более 0.13 объемных долей (0.40 мол.) зависимость $\lg\sigma - \lg P_{\text{O}_2}$ имеет отрицательный наклон, что свидетельствует о наличии вклада электронной проводимости n-типа (WO_3 – электронный проводник n-типа). Таким образом, область электролитической проводимости композитов ограничена 0.13 об. (0.40 мол.) доли WO_3 .

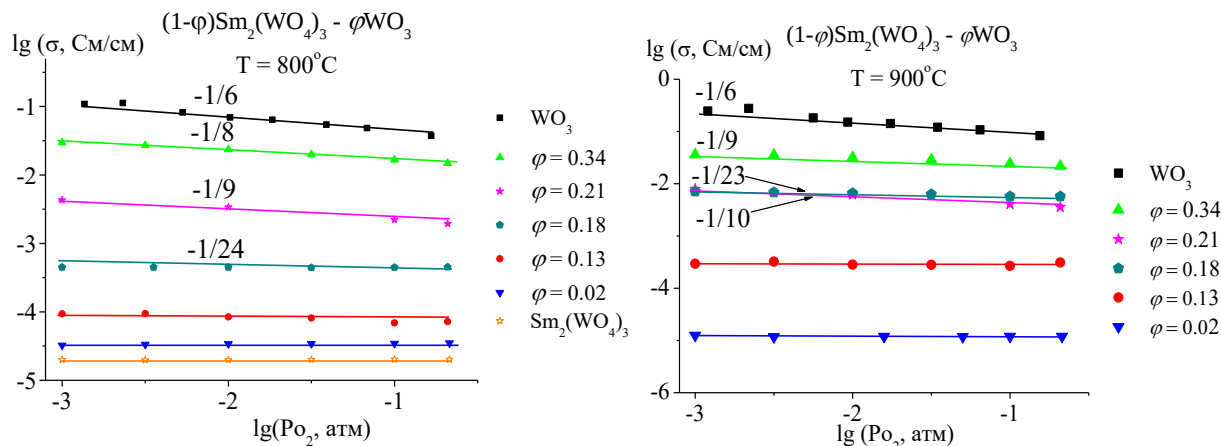


Рисунок 16 – Зависимость проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ от давления кислорода в газовой фазе при температурах 800 и 900°C

Концентрационная зависимость суммы ионных чисел переноса $\Sigma t_{\text{ион}}$ для композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ от мольной и объемной доли WO_3 при $T = 900^\circ\text{C}$ полученная методом ЭДС (рис. 17).

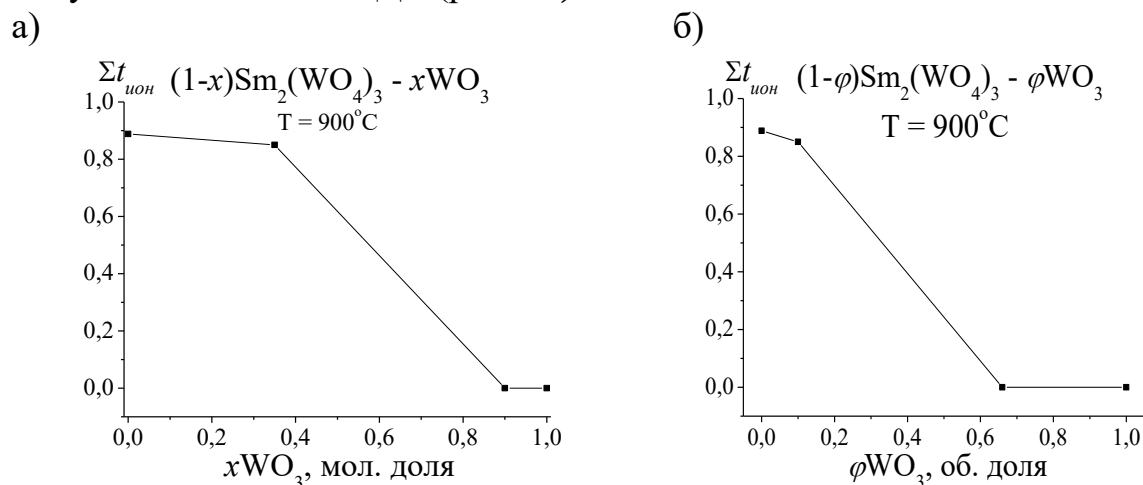


Рисунок 17 – Зависимость суммы ионных чисел переноса $\Sigma t_{\text{ион}}$ (метод ЭДС) $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ от а) мольной и б) объемной доли WO_3

Сумма ионных чисел переноса $\Sigma t_{\text{ион}}$ $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ при малом содержании оксида вольфрама близка к 1; далее при увеличении содержания WO_3 в композите происходит резкий спад и $\Sigma t_{\text{ион}}$ становится близкой к нулю.

С учетом того, что сумма ионных чисел переноса, измеренная методом ЭДС, всегда имеет заниженное значение для керамики, т.к. из-за открытой пористости брикетов кислород диффундирует через образец, можно полагать, что в композитах с объемным содержанием WO_3 $\varphi < 0.13$ доминирует ионный перенос.

Этот вывод хорошо согласуется с результатами измерения зависимости проводимости $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ от парциального давления кислорода в газовой фазе.

В **главе 6** представлены результаты расчетов электропроводности композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ с использованием уравнения смешения [23].

Зависимость проводимости композитов от объемной доли оксида вольфрама представлена на рисунке 18.

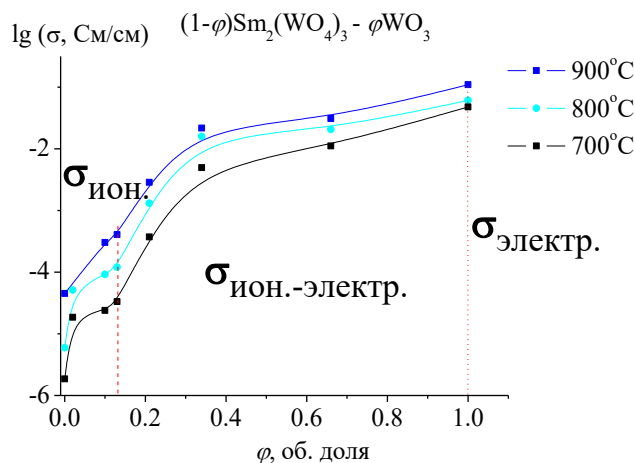


Рисунок 18 – Зависимость электропроводности композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ от объемной доли WO_3 (точки – экспериментальные значения, линии – теоретический расчет)

По совокупности всех экспериментов данную зависимость можно разделить на 2 участка: 1) $\varphi < 0.13$; 2) $\varphi > 0.13$.

Область низких концентраций, т.е. где $\varphi \leq 0.13$ – это область электролитической проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$, установленная с помощью метода ЭДС и измерениями электропроводности в зависимости от давления кислорода. При малых концентрациях оксида вольфрама композит состоит из двух фаз: $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и поверхностной микрофазы «X» предположительного состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$.

Схематично процесс твердофазного растекания оксида вольфрама по границам зерен вольфрамата самария с образованием поверхностной микрофазы представлен на рис. 18.

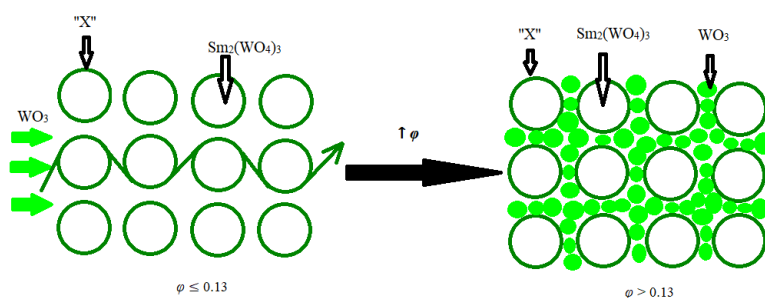


Рисунок 19 – Процесс твердофазного растекания оксида вольфрама по границам зерен вольфрамата самария

Согласно рис. 18, при содержании оксида вольфрама до 13 объемных процентов на зернах $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ образуется пленка поверхностной микрофазы «X», т.е. весь оксид вольфрама расходуется на образование поверхностной микрофазы. При увеличении добавки WO_3 толщина пленки поверхностной микрофазы достигает предельного значения, после чего избыточный WO_3 образует самостоятельные зерна.

С учетом изменения характера морфологии композитов при последовательном увеличении содержания дисперсной добавки и существования поверхностной фазы «X» концентрационную зависимость проводимости композитов можно интерпретировать в рамках модели, предложенной в работе Уварова [25].

При малом содержании оксида вольфрама электропроводность композита описывается уравнением (7).

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_s \cdot \frac{2}{3} \varphi, \quad (7)$$

где σ_1 и σ_s – объемная и поверхностная проводимости, соответственно; φ – объемная доля WO_3 .

При содержании WO_3 *более 13 об. %* электропроводность композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ резко возрастает, а вклад ионной составляющей в проводимость падает, что соответствует образованию сплошной пленки оксида вольфрама на поверхности зерен вольфрамата самария. При содержании WO_3 более 30 об. % композит состоит из трех фаз: $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, поверхностная микрофаза с предположительным составом $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$ и WO_3 . Электропроводность композита близка к электропроводности чистого оксида вольфрама, а сумма ионных чисел переноса близка к нулю (WO_3 – чисто электронный проводник).

При более высокой концентрации WO_3 ($\varphi > f_{\text{Smax}}$, где f_{Smax} – предельная объемная доля поверхностной фазы «X») избыток WO_3 находится в форме отдельных частиц, и система содержит традиционный двухфазный композит, образованный двумя компонентами: ядро/оболочка ($\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\text{«X»}$) и фаза WO_3 . Проводимость такого композита может быть оценена с использованием обобщенного уравнения смешения [25, 26]

$$\sigma^{\alpha(\theta)} = \sigma_{\text{Smax}}^{\alpha(\theta)} (1-\theta) + \sigma_2^{\alpha(\theta)} \theta, \quad (8)$$

где σ_2 – проводимость WO_3 , θ – объемная доля WO_3 ; показатель $0 \leq \alpha(\theta) \leq 1$ определяется соотношением

$$\alpha(\theta) = \alpha_1 (1-\theta) + \alpha_2 \theta \quad (9)$$

и определяется параметрами α_1 и α_2 ($0 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$), которые зависят от конкретной морфологии композита в предельных случаях $\theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow \infty$ соответственно. Объемная доля θ может быть выражена как $\theta = (\varphi - f_{\text{Smax}})/(1 - f_{\text{Smax}})$, где $\varphi > f_{\text{Smax}}$.

Концентрационная зависимость проводимости композитов, представленная на рис. 18, удовлетворительно описывается уравнениями (7) и (8). Для расчета электропроводности были использованы следующие параметры: $\alpha_1=0.50$, $\alpha_2=0.95$; $\sigma_1=7 \cdot 10^{-6}$ См/см, $\sigma_2=4.4 \cdot 10^{-2}$ См/см и $\sigma_s=1.5 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 800°C. Было установлено, что область электролитической проводимости ограничена 13 об. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование транспортных и физико-химических свойств вольфраматов лантана, самария, европия и гадолиния, а также бинарных систем $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3-\text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1) Впервые исследована проводимость и определены числа переноса в керамических образцах вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Методом Тубандта установлен незначительный вклад частицы WO_4^{2-} в электроперенос и, таким образом, установлено, что основными носителями заряда в вольфраматах РЗЭ являются анионы O^{2-} .

2) Установлено, что в самопроизвольных условиях и при наложении электрического поля в бинарных системах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) происходит взаимопроникновение компонентов вдоль гетерофазных границ $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$. Экспериментально показано, что при электроповерхностной миграции как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах количество WO_3 , перенесенное на внутреннюю поверхность керамики $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, определяется величиной электрического заряда, прошедшего через систему.

3) Обнаружен композитный эффект в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$: добавление до 13 объемных процентов полупроводника WO_3 к ионному проводнику $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к росту кислородно-ионной проводимости системы более чем на порядок.

4) Получены доказательства образования высокопроводящей поверхностной микрофазы на межфазной границе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ предположительного состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$, играющей роль связной матрицы в композите $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ и ответственной за его высокие транспортные свойства.

5) Предложена модель, которая адекватно описывает концентрационную зависимость ионной проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$. При помощи уравнения смешения произведены количественные расчеты электропроводности. Полученные теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными.

Дальнейшая работа будет посвящена получению новых композитных материалов на основе вольфраматов РЗЭ с использованием других дисперсных добавок, отличающихся от оксида вольфрама структурой и рядом физико-химических свойств: величиной и характером проводимости, температурой плавления, величиной поверхностной энергии. В частности, предполагается использование в качестве дисперсных добавок оксидов кремния и титана (IV), оксида алюминия, оксида ванадия (V). На основе проведенных исследований кристаллической структуры, морфологии, состава поверхности, транспортных свойств будут установлены основные закономерности формирования ионной проводимости в композитах на основе вольфраматов РЗЭ и факторы, обеспечивающие значимый уровень электролитических свойств. В идеале возможно создание композитного материала на основе вольфрамата РЗЭ, обладающего высокой ионной проводимостью, для использования его в качестве твердого электролита в мембранах электрохимических устройств.

Список цитированной литературы

1. Ishihara T. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells / Ishihara T. – L.: Springer, 2009. – P. 302.
2. Tarancón A. Strategies for lowering solid oxide fuel cells operating temperatures / Tarancón A. // *Energies*. – 2009. – V. 2, № 4. – P. 1130 – 1150.
3. Lee J.-H. Highly resistive intergranular phases in solid electrolytes: an overview / Lee J.-H. // *Monatsh. Chem.* – 2009. – V. 140, № 9. – P. 1081 – 1094.
4. Guo X. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria / Guo X., Waser R. // *Progress in Materials Science*. – 2006. – V. 51. – P. 151 – 210.

5. Maier J. Ionic conduction in space charge regions / Maier J. // Progress in Solid State Chemistry – 1995. – V. 23. – P. 171 – 263.
6. Gregori G. Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems / Gregori G., Merkle R., Maier J. // Progress in Materials Science. – 2017. – V. 89. – P. 252 – 305.
7. Agrawal R.C. Superionic solid: composite electrolyte phase – an overview / Agrawal R.C., Gupta R.K. // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34. – P. 1131 – 1162.
8. Uvarov N.F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies / Uvarov N.F. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2008. – V. 15, № 2. – P. 367 – 389.
9. Yaroslavtsev A.B. Composite materials with ionic conductivity: from inorganic composites to hybrid membranes / Yaroslavtsev A.B. // Russian Chemical Reviews. – 2009. – V. 78, № 11. – P. 1013 – 1029.
10. Нейман А.Я. Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\text{MeWO}_4 \cdot \text{WO}_3$ (Me – Ca, Sr, Ba) / Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Шарафутдинов А.Р., Костиков Ю.П. // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 680 – 693.
11. Neiman A.Ya. Solid state surface and interface spreading: An experimental study / Neiman A.Ya., Uvarov N.F., Pestereva N.N. // Solid State Ionics. – 2007. – V. 177. – P. 3361 – 3369.
12. Пестерева Н.Н. Числа переноса носителей и ионная проводимость эвтектических метакомпозитов $\{\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ (Me=Sr, Ba) / Пестерева Н.Н., Жукова А.Ю., Нейман А.Я. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 11. – С. 1379 – 1386.
13. А.Я. Нейман. Проводимость композитных материалов на основе $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 (Me = Sc, In) / А.Я. Нейман, А.В. Карапетян, Н.Н. Пестерева // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 66 – 77.
14. Neiman A.Ya. Surface diffusion, migration, and conjugated processes at heterophase interfaces between WO_3 and MeWO_4 (Me = Ca, Sr, Ba) // Neiman A.Ya., Pestereva N.N., Tsipis E.V. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007. – V. 43. – P. 672 – 681.
15. Pestereva N.N. Effect of MWO_4 (M = Ca, Sr, Ba) dispersion on the interfacial processes in $(+/-)\text{WO}_3|\text{MWO}_4|\text{WO}_3(-/+)$ cells and transport properties of metacomposite phases / Pestereva N.N., Safonova I.G., Nokhrin S.S., Neiman A.Ya. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – Т. 55, № 6. – С. 940 – 946.
16. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $\text{Me}^{2+}\{\text{WO}_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $\text{M}^{3+}\{\text{WO}_4\}_3$ (Al, Sc, In) по данным метода тубандта / А.Я. Нейман, Н.Н. Пестерева, Ю. Чжоу (Y. Zhou) [и др.] // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 999 – 1012.
17. Neiman A.Ya. Electrosurface transfer of WO_3 into CaWO_4 ceramics it / Neiman A.Ya., Konisheva E.Yu. // Solid State Ionics. – 1998. – V. 110, № 1-2. – P. 211–219.
18. Григорьева. Л.Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4. / Григорьева Л.Ф. – Л.: Наука, 1988. – 348 с.
19. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы / Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. [и др.]. – М.: Наука, 1991. – С. 51–58.

20. Казенас Е.К. Испарение оксидов / Казенас Е.К., Цветков Ю.В. – М.: Наука, 1997. – 543 с.
21. Роде Е.Я., Балагина Г.М., Иванова М.М., Карпов В.Н. // Жур. Неорг. Хим. – 1968. – Т. 13, № 5. – С. 1451–1456.
22. Иванова М.М., Балагина Г.М., Роде Е.Я. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6, № 5. – С. 914–919.
23. R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A 32. – 1976. – P. 751–767.
24. Imanaka N. Development of multivalent ion conducting solid electrolytes / Imanaka N., Tamura S. // The Chemical Society of Japan. – 2011. – V. 84, № 4. – P. 353–362.
25. N.F. Uvarov. Estimation of electrical properties of composite solid electrolytes of different morphologies / N.F. Uvarov // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 302 – P. 19–24.
26. N.F. Uvarov. Estimation of composites conductivity using a general mixing rule / N.F. Uvarov // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136-137, № 2. – P. 1267–1272.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

- 1) Guseva A.F. Ionic Conductivity of Solid Solutions and Composites Based on $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ / Guseva A.F., Pestereva N.N., Vostrotina E.L., Otcheskih D.D., Lopatin D.A. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – Vol. 56, № 5. – P. 447-451; 0.31 п.л. / 0.06 п.л. (Scopus, Web of Science).
- 2) Guseva A.F. Transport processes on the $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ (M = Sm, Gd) interphase boundary / Guseva A.F.; Pestereva N.N.; Lopatin D.A.; Vostrotina E.L.; Korona D.V. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 93, № 3. – P. 555-560; 0.375 п.л. / 0.075 п.л. (Scopus, Web of Science).
- 3) Pestereva N. N. Electric transport in tungstates $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (Ln = Yb, Lu) / Pestereva N. N.; Lopatin D. A.; Guseva A.F.; Vostrotina E.L.; Korona D.V.; Nokhrin S.S. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53, № 7. – P. 744-751; 0.5 п.л. / 0.08 п.л. (Scopus, Web of Science).
- 4) Pestereva N. Electrotransport in tungstates $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (Ln = La, Sm, Eu, Gd) / Pestereva N., Guseva A., Vyatkin I., Lopatin D. // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 301. – P. 72-77; 0.375 п.л. / 0.094 п.л. (Scopus, Web of Science).
- 5) Pestereva N.N. Nature of ionic conductivity of lanthanide tungstates with imperfect scheelite structure / Pestereva N.N., Vyatkin I.A., Lopatin D.A., Guseva A.F. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52, № 11. – P. 1082-1089; 0.5 п.л. / 0.125 п.л. (Scopus, Web of Science).
- 6) Lopatin D.A. Electrical properties of tungstates $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (Ln - Gd, Ho) / Lopatin D. A.; Guseva A.F.; Pestereva N.N.; Vostrotina E.L.; Baldina L.I. // KnE Materials Science. – 2016. – Vol. 2016. – P. 103-108; 0.375 п.л. / 0.075 п.л. (Web of Science).

Другие публикации:

7) D.A. Lopatin. Oxygen-conducting Composites Based on $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ (Me = Sm, Al) / D.A. Lopatin, E.L. Vostrotina, D.D. Otcheskih, N.N. Pestereva, and A.F. Guseva // *KnE Materials Science*. – 2016. – Vol. 2018. – P. 92-97; 0.375 п.л. / 0.075 п.л.

8) Востротина Е.Л., Лопатин Д.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н. Исследование электротранспортных свойств $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Екатеринбург. 2016. С. 239; 0.03 п.л. / 0.008 п.л.

9) Лопатин Д.А., Востротина Е.Л., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н. Синтез и свойства вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (Ln=Ho, Gd) // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Екатеринбург. 2016. С. 418; 0.03 п.л. / 0.008 п.л.

10) Востротина Е.Л., Лопатин Д.А., Отческих Д.Д., Василенко Н.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н. Электрические свойства твердых растворов состава $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ (Ln = Sm, Gd; x=0, 0.06) // Тезисы докладов XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2017. С. 334; 0.03 п.л. / 0.005 п.л.

11) Е.Л. Востротина, Д.А. Лопатин, Д.Д. Отческих, Н.Н. Пестерева, А.Ф. Гусева. Транспортные явления в монофазных и композитных объектах на основе $\text{Me}^{z+}_{(2/x)}\{\text{WO}_4\}$ ($Z_{\text{Me}} \geq 2$) // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Сборник докладов. Екатеринбург. 2017. С. 165-167; 0.09 п.л. / 0.019 п.л.

12) Д.А. Лопатин, Е.Л. Востротина, Д.Д. Отческих, Н.Н. Пестерева, А.Ф. Гусева. Электротранспорт в твердых растворах $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ (x=0, 0.02, 0.06) // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Сборник докладов. Екатеринбург. 2017. С. 438-440; 0.09 п.л. / 0.019 п.л.

13) Е.Л. Востротина, Д.Д. Отческих, Д.А. Лопатин. Электроперенос в монофазных и композитных объектах на основе вольфраматов ИЦМ и РЗЭ // 20-й Юбилейный Международный междисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ODPO-20. Ростов-на-Дону. 2017. С. 35-37. ; 0.19 п.л. / 0.06 п.л.

14) Д.А. Лопатин, Д.Д. Отческих, Е.Л. Востротина. Синтез и электротранспортные свойства допированных вольфраматов $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ (x=0, 0.02, 0.06) // 20-й Юбилейный Международный междисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ODPO-20. Ростов-на-Дону. 2017. С. 277-279; 0.19 п.л. / 0.06 п.л.

15) Шевчук А.С., Лопатин Д.А., Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф. Электроповерхностный перенос в системе $\text{WO}_3 - \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2018. С. 282; 0.03 п.л. / 0.008 п.л.

16) Лопатин Д.А., Востротина Е.Л., Отческих Д.Д., Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф. Электроповерхностный перенос в системе $\text{WO}_3 - \text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ (M - Sm, Gd) // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы

теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2018. С. 283; 0.031 п.л. / 0.006 п.л.

17) D.A. Lopatin, E.L. Vostrotina, D.D. Otcheskih, N.N. Pestereva, A.F. Guseva. Oxygen-conducting composites based on $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ (Me=Sm, Al) // ASRTU-2018 in Ekaterinburg. Abstract book. Ekaterinburg. 2018. P. 57-58; 0.125 п.л. / 0.025 п.л.

18) Востротина Е.Л., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Отческих Д.Д., Лопатин Д.А. Ионная проводимость в композитах $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ // V Международная молодежная научная конференция, посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018. Тезисы докладов. Екатеринбург. 2018. С. 65-66; 0.062 п.л. / 0.013 п.л.

19) D. Lopatin, A. Guseva, E. Vostrotina, N. Pestereva, N. Uvarov. Ionic conduction in composite solid electrolytes $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ // 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry. Book of abstracts. Ekaterinburg. 2018. P. 153; 0.062 п.л. / 0.013 п.л.

20) Vostrotina E.L., Otcheskikh D.D., Guseva A.F., Pestereva N.N., Lopatin D.A. New oxygen-ion composites $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // 14 International conference «Fundamental problems of solid state ionics». Черноголовка. 2018. С. 295; 0.031 п.л. / 0.006 п.л.

21) Д.А. Лопатин, Е.Л. Востротина, Д.Д. Отческих, Н.Н. Пестерева, А.Ф. Гусева. Процессы на границе $\text{WO}_3|\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и электроповерхностный перенос в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ. 2018. С. 76-77; 0.063 п.л. / 0.013 п.л.

22) Е.Л. Востротина, Д.А. Лопатин, Д.Д. Отческих, А.Ф. Гусева, Н.Н. Пестерева. Композитные кислород-ионные твердые электролиты состава $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{-}\varphi\text{WO}_3$ ($\varphi = 0...70$) // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ. 2018. С. 47-48; 0.063 п.л. / 0.013 п.л.

23) Лопатин Д.А., Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф. Электрические свойства композитов на основе вольфрамата диспрозия $\text{Dy}_2(\text{WO}_4)_3$ // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2019. С. 281; 0.03 п.л. / 0.01 п.л.

Подписано в печать 11.02.2021 г. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 1.5. Тираж 110 экз. Заказ № 103.
Отпечатано: 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 66
Центр оперативной печати ООО ПолиПринт