

На правах рукописи



Пестерева Наталья Николаевна

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ВДОЛЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ
 $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
 $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)**

02.00.21 — Химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

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

Научный руководитель: доктор химических наук
Уваров Николай Фавстович

**Официальные
оппоненты:** Гоффман Владимир Георгиевич,
доктор химических наук,
профессор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский
государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.», г. Саратов

Галкин Петр Сергеевич,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
неорганической химии им. А.В. Николаева СО
РАН, г. Новосибирск.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится «5» апреля 2017 г. в 10-00 на заседании диссертационного
совета Д 003.044.01 в Институте химии твёрдого тела и механохимии СО
РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института
химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Шахтшнейдер
Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Создание новых функциональных материалов с заданными свойствами является одной из актуальных задач современной химии твёрдого тела. Начиная с классической работы Лианга (Liang 1973 г.) [1], многочисленные научные коллективы заняты получением и исследованием транспортных свойств композитных твердых электролитов, перспективных для применения в устройствах электрохимической энергетики (топливных элементах, электролизерах, суперконденсаторах). Уникальность и непредсказуемость свойств микро- и наноструктурированных гетерофазных материалов определяется свойствами межфазных границ и приграничных областей, протекающими в них физическими и химическими процессами. Так, в работах Косацки (Kosacki 2005 г.) [2] приведены прямые свидетельства того, что высокая проводимость нанокомпозитных материалов обусловлена именно высокой подвижностью ионов на межфазных границах и в приграничных областях. В частности, показано, что проводимость твердого электролита YSZ вблизи границы раздела YSZ|MgO на 4 порядка выше, чем в обычном состоянии. Необычные явления на межфазной поверхности обнаружены в недавних работах [3-6], где показан рост проводимости на несколько порядков величины в системах на основе LaAlO_3 и YSZ с SrTiO_3 .

Композиционные твёрдые электролиты типа «оксидный диэлектрик - оксидный полупроводник», обнаруженные в системе $\text{CaWO}_4\text{--WO}_3$ более 15 лет назад [7], представляют собой новый класс перспективных ионных проводников. Несмотря на многочисленные исследования, причины, движущие силы и механизм возникновения ионной проводимости в гетерогенной системе $\text{CaWO}_4\text{--WO}_3$ оставались не до конца выясненными. Более того, аналогичные процессы с участием изоструктурных SrWO_4 и BaWO_4 оставались неисследованными.

Настоящая работа посвящена детальному изучению физико-химических процессов переноса заряда и массы на границе раздела фаз $\text{MeWO}_4 | \text{WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с целью выяснить природу межфазных процессов, обуславливающих необычные свойства, такие как возникновение высокой ионной проводимости в смеси диэлектрика и полупроводника. Обнаруженные закономерности позволят проводить целенаправленный синтез и дизайн оксидных композиционных материалов с высокой ионной проводимостью.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 04-03-32614-а; 06-03-90170-ННФ-а; 08-03-00144-а; 11-03-01209-а, 13-03-96114-р_урал_а, а также при поддержке Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы», «Развитие научного потенциала Высшей школы 2009 – 2010», конкурса на проведение научно-исследовательских работ «Конкурс молодых учёных

УрФУ - 2011», гранта Минобразования РФ для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов ВУЗов (по специальности «Неорганическая химия 2003 г.»).

Цель работы: Детальное исследование транспортных процессов, изучение природы носителей заряда в керамических образцах вольфраматов MeWO_4 , на границе раздела фаз в системах «диэлектрик-полупроводник» $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), а также изучение необычных свойств указанных композитов.

Задачи диссертационной работы:

- комплексное изучение транспортных свойств керамических образцов MeWO_4 , включающее исследование общей и парциальной ионной проводимости с использованием метода электрохимического импеданса, измерения ЭДС концентрационных ячеек, анализа зависимостей проводимости от температуры и давления кислорода в газовой фазе;
- систематическое исследование состава, природы и подвижности носителей заряда в индивидуальных вольфраматах и композитах на их основе с использованием метода Тубандта. Применение данного метода является отличительной чертой настоящей работы;
- исследование транспортных свойств нового класса твердых электролитов – метакомпозитов, образующихся в смеси диэлектрика (MeWO_4) и полупроводника (WO_3);
- установление механизма электро- и массопереноса в системах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ в экспериментах по электроповерхностному переносу, проведенных в специальных условиях.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые проведено систематическое исследование транспортных и физико-химических свойств бинарных систем $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$);
- впервые методом ЭДС кислородно-воздушного гальванического элемента в области температур 600-900⁰С определены числа переноса ионов в вольфраматах щелочноземельных металлов MeWO_4 и в композитах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$;
- впервые методом Тубандта определен тип носителей заряда и массы в керамике вольфраматов MeWO_4 ;
- впервые подробно изучено явление электроповерхностного переноса WO_3 в твердофазных системах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Обнаружено, что электроповерхностный перенос WO_3 на внутреннюю поверхность вольфраматов щелочноземельных металлов является обратимым процессом.

Практическая значимость работы:

Интерес к изучению подобных нетривиальных, формально нереакционных процессов вызван рядом причин. При работе реального электрохимического устройства (электролизер, датчик активности) возникает множество новых гетерофазных границ и взаимных поверхностных фаз, процессы на которых могут значительно сказываться на функциональных параметрах устройства.

Системы $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ обладают высокой ионной проводимостью по ионам кислорода и при соответствующей доработке могут быть принципиально доведены до уровня практического применения, что так же требует детального изучения процессов, сопровождающих их эксплуатацию. Эффект обратимости электроповерхностной миграции в ячейках типа $(-/+)\text{MeWO}_4 \mid \text{WO}_3(+/-)$ может быть использован для создания высокотемпературных электрохромных или других твердотельных электрохимических устройств с электродными материалами на основе вольфрамовых бронз.

На защиту выносятся:

- эффект резкого увеличения электропроводности при гетерогенном допировании вольфрамовых щелочноземельных металлов MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) оксидом вольфрама;
- определение типа носителей тока, обуславливающих процессы электро- и массопереноса в вольфраматах MeWO_4 и композитах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$);
- интерпретация процессов, происходящих под воздействием электрического поля на границе раздела $\text{MeWO}_4 \mid \text{WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Апробация работы. Основное содержание работы опубликовано в 11 статьях, из которых 9 статей – в журналах, индексируемых в международных базах данных и входящих в список ВАК, и в 22 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Результаты работы докладывались на VII, VIII, IX, X Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2004, 2006, 2008, 2010 гг.); XI, XIII, XIV, XV Российской научной конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, ИВТЭ УрО РАН, 2004, 2007, 2010, 2012 гг.); 15th International Conference on Solid State Ionics (Baden-Baden, Germany, 2005); на шестом и восьмом семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Екатеринбург, 2006, 2012); 8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Vilnius, Lithuania, 2007); International European Solid State Conference (Munster, Germany, 2009); International conference Solid State Chemistry (Prague, 2010); IV Всероссийской конференции по наноматериалам: Нано-2011 (Москва-2011); 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16) (Shanghai, China, 2007).

Личный вклад соискателя. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при ее непосредственном участии. Автором выполнены синтез керамических образцов, исследование их электротранспортных свойств различными методами и математическая обработка полученных результатов. Автор принимала участие в электронно-микроскопических исследованиях, проводимых в центре коллективного пользования ИЕиМ УрФУ. Анализ и обсуждение полученных результатов проводились совместно с научными руководителями д.х.н. Нейманом А.Я. и

д.х.н. Уваровым Н.Ф. Соискатель принимала непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в других научных журналах и 22 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 105 страницах и содержит 45 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 82 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическое значение, сформулированы цели и задачи работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором обсуждаются основные реакционные и транспортные процессы с участием MeWO_4 и WO_3 . Особое внимание уделено работам Яндера, который является одним из основоположников учения о кинетике и механизме твердофазных реакций. Основопологающей идеей Яндера было положение о том, что перенос WO_3 осуществляется по механизму миграции отдельных молекул в объеме и по поверхности слоя продукта реакции. Рассмотрены данные по диффузии и самодиффузии ионов в керамических образцах MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Показано, что перенос ионов осуществляется за счет межкристаллитной диффузии.

Во второй главе описано приготовление образцов и описаны методы, используемые для их изучения.

Вольфраматы MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) синтезировали керамическим методом при ступенчатом повышении температуры ($650\ldots 1000^\circ\text{C}$) с промежуточными измельчениями. Образцы для исследований в виде брикетов размерами $2\times 2\times 10$ мм получали прессованием порошков с их последующим спеканием. Перед измерениями проводимости керамических образцов вольфраматов проводилась очистка границ зёрен MeWO_4 от сегрегированного во время синтеза WO_3 . Для этого образцы помещали в закрытые тигли, на дно которых насыпали порошок соответствующих карбонатов и проводили отжиг при 1200°C в течение 10 час.

Композиты $(1-x)\text{MeWO}_4-x\text{WO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.55$) были получены механическим смешением MeWO_4 и WO_3 в агатовой ступке, в среде этилового спирта с последующим прессованием в брикеты и спеканием. Плотность композитной керамики варьировалась в пределах 80-90% от теоретической.

Электроповерхностный перенос (ЭПП) исследовали в симметричной электрохимической ячейке:

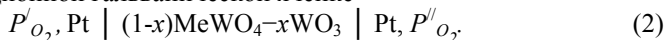
(-) Pt | WO₃ | MeWO₄ | WO₃ | Pt ⊕, (1)
 (Me = Ca, Sr, Ba), в интервале температур 850 - 900 °С с платиновыми пластинчатыми электродами. Величину тока в гальваностатических опытах поддерживали равной $I = 1$ мА, потенциостатические эксперименты проводили при постоянном напряжении $U_{const} = 300$ В. Процесс контролировали взвешиванием контактирующих брикетов (Δm) на аналитических весах Sortorius TE214S с точностью до 0.0001 г. Самопроизвольные, не стимулированные электрическим полем контактные отжиги, проводились по вышеизложенной методике, только без наложения электрического поля.

Явление обратимости эффекта ЭПП проводили в той же самой ячейке (1), но после смены полярности электродов. Первый эксперимент нами был назван «первичным», а повторный эксперимент при противоположной полярности электродов – «вторичным».

Электропроводность измеряли двухконтактным методом с помощью моста переменного тока RLC на частоте $f = 1$ кГц или методом электрохимического импеданса с помощью измерителя параметров иммитанса ИПИ-1 на частотах 100 Гц - 1 МГц с пористыми Pt электродами. Съемку температурной зависимости электропроводности осуществляли в режиме охлаждения при скорости изменения температуры 3 К/мин.

Исследование влияния давления кислорода P_{O_2} в газовой фазе на электропроводность проводили при заданном парциальном давлении кислорода в интервале температур 600 - 900 °С. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью электрохимического кислородного насоса и датчика парциального давления кислорода, изготовленных из твёрдого электролита на основе стабилизированной керамики ZrO₂.

Сумму ионных чисел переноса определяли методом ЭДС в концентрационной гальванической ячейке



с отдельными газовыми пространствами. Для обеспечения одинаковых условий проведения эксперимента электроды обдувались газом, подаваемым с одинаковой скоростью с помощью микрокомпрессоров из двух газовых источников с давлениями $P'_{O_2} = 0.21$ атм (воздух) и $P''_{O_2} = 1$ атм (кислород).

Сумму ионных чисел переноса $\Sigma t_{ион}$ вычисляли по формуле Нернста для проводника со смешанной электронно-ионной проводимостью:

$$E_{изм} = \frac{RT}{4F} \cdot t_{ион} \cdot \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}. \quad (3)$$

Опыты по определению чисел переноса методом Тубандта проводили в 2-х или 3-х дисковой ячейке с токоотводами из платиновых пластин. Поскольку средний диск после эксперимента не менял массу, а исследуемые вольфраматы имеют довольно низкую проводимость, то для снижения

сопротивления ячейки и увеличения силы пропускаемого тока, большинство опытов проводили с 2-х дисковыми ячейками



что не повлияло на качественную картину изменения массы катодной и анодной секций. Все опыты проводили при температуре 900 °С в потенциостатическом и гальваностатическом режимах. При работе в гальваностатическом режиме через ячейку пропускали постоянный ток величиной 1 мА. При работе в потенциостатическом режиме на электроды подавали напряжение $U = \text{const} = 300 \text{ В}$, при этом типичные значения тока, протекающего через ячейку, составляли 0.1 – 0.2 мА. В обоих случаях через ячейку пропускали различное количество электричества в диапазоне $0 < Q \leq 99 \text{ Кл}$. Продолжительность опытов достигала 50 часов и определялась прохождением требуемого количества электричества. По окончании опыта ячейки охлаждали, разбирали и определяли изменение массы секций, фазовый и элементный состав приэлектродных слоёв.

Физико-химический анализ образцов проводили комплексом методов: Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза и образцов после опытов проводили на дифрактометрах D8 ADVANCE (Bruker, Германия) и ДРОН - 6 (излучение $\text{Cu K}\alpha$). Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения XRL Edit, базы данных ASTM и PDF-2. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) проводили на спектрометре S4 EXPLORER (Bruker, Германия) в Институте металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург). Исследования методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) проводили в физико-техническом институте УрО РАН (г. Ижевск) и в Институте металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург) на модернизированном рентгеноэлектронном спектрометре ЭС-2401. Содержание Ca, Sr и Ba в катодных брикетах после опытов в ячейках (1) определяли профилированием по глубине методом эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ЭСТР) на приборе GD Profiler-2 RF GD-OES (Horiba Jobin Yvon S.A.S, Франция). Электронно-микроскопическое исследование брикетов образцов до и после экспериментов проводили на микроскопе JSM Jeol - 5900 LV с горячим вольфрамовым катодом (ИБТЭ УрО РАН) и с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS, Германия) ЦКП ИЕНиМ УрФУ.

В третьей главе представлены результаты исследований электропроводности и транспортных свойств керамик MeWO_4 и WO_3 , являющихся базовыми соединениями,

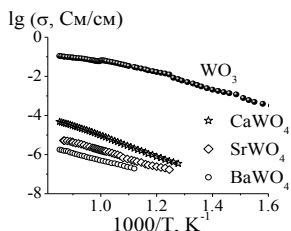


Рисунок 1 – Температурные зависимости проводимости MeWO_4 и WO_3 .

Проводимость WO_3 на 3-5 порядков величины превышает электропроводность керамических образцов вольфраматов CaWO_4 , SrWO_4 и BaWO_4 и составляет $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-1}$ См/см при 900 °С.

На температурной зависимости проводимости WO_3 наблюдается небольшой скачок при ~ 740 °С вследствие фазового перехода из высокотемпературной тетрагональной модификации в низкотемпературную орторомбическую модификацию.

По литературным данным [7], в интервале температур 700-900 °С проводимость CaWO_4 не зависит от P_{O_2} . На рисунке 2 приведены полученные в настоящей работе зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе для SrWO_4 , которые также демонстрируют постоянство общей проводимости в интервале $P_{\text{O}_2} = 3.5 \cdot 10^{-4} - 2.1 \cdot 10^{-1}$, где характеристический показатель $1/m$ зависимости $\sigma \sim P_{\text{O}_2}^{1/m}$ близок к нулю. Аналогичная зависимость получена и для BaWO_4 . Такое поведение является одним из важнейших признаков доминирования ионной проводимости.

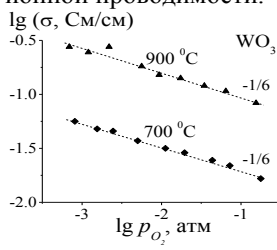
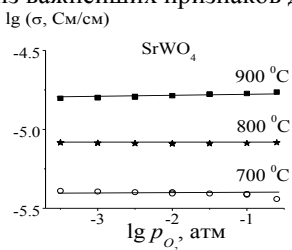


Рисунок 2 – Изотермические зависимости проводимости керамических образцов SrWO_4 и WO_3 от давления кислорода в газовой фазе.

Оксид вольфрама WO_3 является полупроводником n-типа; реакция, описывающая квазихимическое равновесие этого оксида с кислородом, может быть записана в виде:



Степенные зависимости вида $\sigma \approx A \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/6}$, полученные для низкотемпературной и высокотемпературной модификаций WO_3 (рис. 2), описываются реакцией (5) и хорошо согласуются с литературными данными [8].

Температурные зависимости общей электропроводности композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$, где $x = 0.01-0.55$, представлены на рисунке 3. На основании полученных температурных зависимостей электропроводности были построены зависимости общей проводимости от концентрации WO_3 в композите (рис. 4).

Анализ зависимостей $\lg(\sigma) = f(x)$ показывает, что даже незначительное количество добавки WO_3 ($x \leq 0.01$) вызывает резкий рост проводимости на 1-2 порядка. Далее в области $0.02 < x < 0.3$ проводимость изменяется незначительно, и при $x \geq 0.3$ (объемная доля оксида вольфрама, $\phi \geq 0.2$) снова наблюдается увеличение проводимости с ростом x .

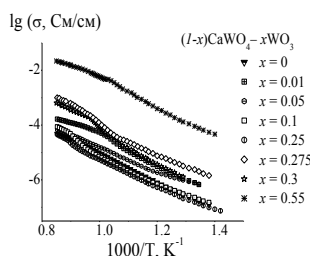


Рисунок 3 – Температурные зависимости общей проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$.

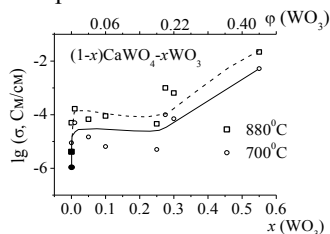


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости общей проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$. Символами $\blacksquare$ и $\bullet$ указаны значения проводимости «очищенной» керамики CaWO_4 .

Методом ЭДС были исследованы числа переноса носителей заряда в исследуемых объектах. Данные по зависимости числа переноса ионов в композитах $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$ от температуры приведены на рисунке 5, зависимость $t_{\text{ион}} = f(x)$ представлена на рисунке 6. Поскольку измерения были проведены для кислородно-воздушного гальванического элемента ($P'_{\text{O}_2} = 1$; $P''_{\text{O}_2} = 0.21$), то полученные данные характеризуют среднее число переноса ионов при $P_{\text{O}_2} \approx 0.6$. Экспериментально определенное число переноса ионов

мы относим к вкладу кислородной проводимости, $t_{O^{2-}}$, поскольку в работе [9] было показано, что нелегированные соединения с шеелитоподобной структурой и материалы на их основе являются диэлектриками с низкой кислородно-ионной проводимостью.

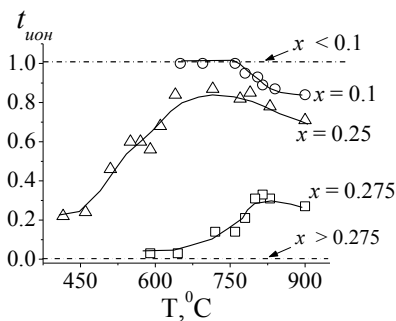


Рисунок 5 – Температурные зависимости чисел переноса ионов $t_{ион}$ в композите $(1-x)CaWO_4-xWO_3$.

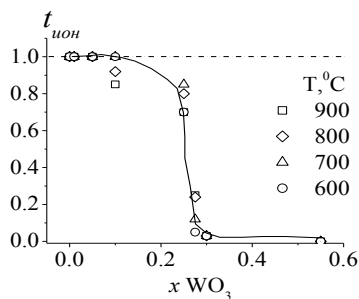


Рисунок 6 – Изотермические зависимости чисел переноса $t_{ион}$ в композите $(1-x)CaWO_4-xWO_3$.

Анализируя данные, полученные для композитов $(1-x)CaWO_4-xWO_3$ и представленные на рисунках 5 и 6, можно отметить следующее:

- Исходный вольфрамат $CaWO_4$ и составы с $x = 0.01, 0.05$ являются ионными проводниками ($t_{ион} \approx 1$) во всем температурном интервале (700-900°C). Для состава с $x = 0.1$ вклад ионной проводимости начинает уменьшаться выше 700°C и при 900°C значение $t_{ион}$ падает до 0.85.

- Состав $x = 0.3$ является преимущественно электронным проводником, но, тем не менее, при всех температурах вклад $\sigma_{ион}$ устойчиво фиксируется на уровне $t_{ион} \approx 0.03$. И, наконец, только для состава $x = 0.55$, вклад $\sigma_{ион}$ оказался пренебрежимо малым, т.е. $t_{ион} \approx 0$.

- В области составов $0.1 \leq x \leq 0.3$ проводимость является смешанной. При этом на температурной зависимости $t_{ион}(T)$ для композитов с $x = 0.25$ и 0.275 наблюдается максимум. Такой вид зависимости, в частности, возрастание $t_{ион}$ с температурой, не характерен для классических смешанных проводников [10, 11].

- В области $x = 0.3$, наблюдается рост проводимости, обусловленный эффектом перколяции и изменением характера проводимости с ионной на электронную. Порог перколяции электронной проводимости ($t_e \geq 0.5, t_{ион} \leq 0.5$) отвечает составам с $x_{порог} \geq 0.3$. Такие же значения $x_{порог}$ наблюдаются в композитах $(1-x)MeWO_4-xWO_3$, (Me = Sr, Ba).

Экспериментальные значения $t_{\text{ион}}$ для композитов $(1-x)\text{MeWO}_4-x\text{WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) близки к соответствующим значениям для систем на основе CaWO_4 , однако зависимости числа переноса от температуры имеют более простой вид: значения $t_{\text{ион}}$ монотонно уменьшаются с ростом температуры для всех составов, включая композиты со смешанной проводимостью.

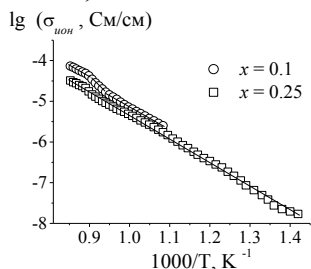


Рисунок 7 – Зависимости ионной проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$ от температуры, $P_{\text{O}_2} = 0.21$.

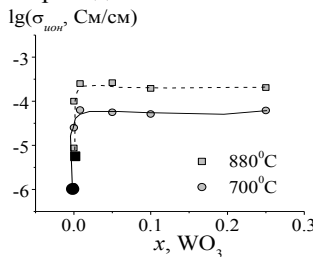


Рисунок 8 – Изотермические зависимости ионной проводимости композита $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$ от содержания WO_3 . Символами ■ и ● указаны значения проводимости «очищенной» керамики.

Данные по числам переноса ионов мы использовали для расчета температурной зависимости ионных проводимостей $\sigma_{\text{ион}}$ композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$ (рис. 7). Для составов с $x = 0.1$ и 0.25 зависимости $\lg(\sigma_{\text{ион}}) = f(1/T)$ могут быть описаны приблизительно одинаковой аррениусовой прямой с энергией активации $E_a \approx 1.2$ эВ. Концентрационные зависимости ионной проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$ представлены на рисунке 8. Обращает на себя внимание резкий рост ионной проводимости (на 1–1.5 порядка величины) при малых добавках WO_3 ($x \leq 0.01$). При дальнейшем увеличении концентрации WO_3 в композите ($0.01 \leq x \leq 0.25$) величина ионной проводимости существенно не изменяется.

Из представленных данных видно, что композит, образованный диэлектриком MeWO_4 и полупроводником WO_3 , обладает высокой ионной проводимостью и может быть отнесен к классу метакompозитов – композитных материалов, свойства которых не присущи отдельным компонентам композита. В настоящей работе формулу метакompозита предложено заключать в фигурные скобки. Ионная проводимость в метакompозитах $\{\text{MeWO}_4-\text{WO}_3\}$ возникает вследствие распространения WO_3 вглубь керамического образца вдоль границ зерен MeWO_4 и образования на границе $\text{MeWO}_4/\text{WO}_3$ неавтономной контактной фазы (в зарубежной литературе такие фазы обозначают термином «interphase»), условно обозначенной далее как MeW-s. Неавтономные фазы не могут существовать в

самостоятельном виде, а образуются на границах раздела фаз в результате межфазного поверхностного взаимодействия. Толщина слоя таких фаз не может быть большой, так как она определяется характерной глубиной, на которую распространяется контактное поверхностное взаимодействие.

Исходя из состава и структуры, потенциальными ионными носителями в MeWO_4 и в композиционных материалах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$, могут быть ионы Me^{2+} , O^{2-} и анионы WO_4^{2-} .

В четвертой главе представлены результаты исследований природы основных носителей тока в керамических образцах MeWO_4 , полученные с помощью метода Тубандта. Для этого были проанализированы диаграммы изменения массы и зависимости массы от величины заряда, пропущенного через образец (рис. 9).

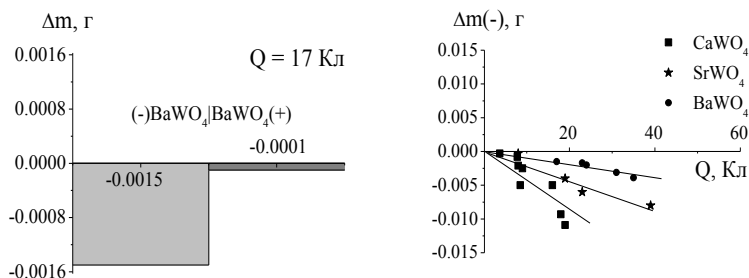


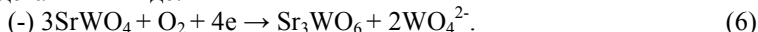
Рисунок 9 – Диаграммы изменения массы электродных керамических дисков на примере BaWO_4 и зависимости уменьшения массы анодной секции от величины прошедшего заряда ($T = 900^\circ\text{C}$).

Следует отметить следующие наиболее общие и важные результаты, полученные в экспериментах по методу Тубандта:

1. Во всех без исключения экспериментах наблюдали уменьшение массы катодной секции ячеек, что указывает на отрицательный заряд ионных носителей массы и их перенос в направлении $\text{Pt}(+)\text{-электрод}$.
2. Величина убыли массы катодного брикета (католита) $\Delta m(-)$ линейно зависит от количества электричества, прошедшего через ячейку.
3. Во всех экспериментах с вольфраматами MeWO_4 масса анодного диска (анолита) оставалась неизменной в пределах случайной погрешности взвешивания ($\pm 0.0001 \text{ г}$).

Для получения дополнительной информации был исследован фазовый и химический состав приэлектродных областей, подвергшихся воздействию электролиза. На поверхности брикетов, контактировавших с $\text{Pt}(-)\text{-электродом}$, методом РФА было обнаружено образование фаз, обогащенных катионами

Me^{2+} . Так, после электролиза образца вольфрамата SrWO_4 в прикатодной области зафиксировали соседнюю по диаграмме состояния фазу Sr_3WO_6 , (рис. 10а), образовавшуюся в результате ухода части ионов WO_4^{2-} из образца в направлении $\text{Pt}(+)$ электрода. Предполагаемую схему катодной реакции можно представить в виде:



После электролиза BaWO_4 в прикатодной области были обнаружены фазы Ba_2WO_5 и Ba_3WO_6 (рис. 10б), вероятно, образующиеся в результате реакций:

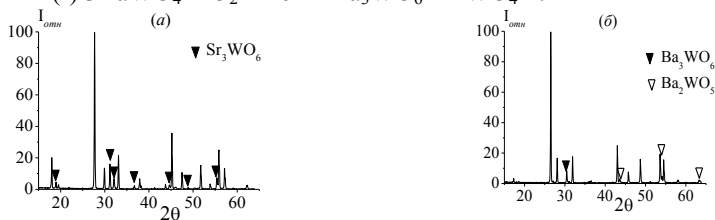
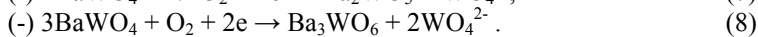
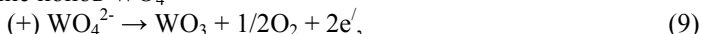


Рисунок 10 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные от прикатодных пространств дисков SrWO_4 (а) и BaWO_4 (б) после электролиза.

В прианодной области при электролизе вольфрамовых происходит окисление ионов WO_4^{2-}



и образуется оксид WO_3 , который был зафиксирован визуально по появлению светло-зелёных пятен на брикетах.

Таким образом, как данные по изменению массы католита, так и данные по составу фаз, образовавшихся в приэлектродных областях, свидетельствуют о значительном вкладе ионов WO_4^{2-} в массоперенос. Результатов, свидетельствующих об участии ионов Me^{2+} в ионном переносе, получено не было.

Неизменность массы анодной секции означает, что практически весь WO_3 , выделившийся в результате реакции (9) сублимирует. Причиной облегченной сублимации WO_3 могут быть малые размеры зерен выделяющегося оксида или повышенная летучесть соединений, близких по составу к неавтономной фазе MeW_s [12].

Используя закон Фарадея и учитывая, что величина $\Delta m^{(-)}$ равна массе WO_3 , перенесенного током из катодной в анодную секцию, было рассчитано число переноса ионов WO_4^{2-} с помощью выражения:

$$t_{\text{WO}_4^{2-}} = \frac{\Delta m^{(-)}}{M_{\text{WO}_3}} \cdot z_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot \frac{F}{Q}, \quad (10)$$

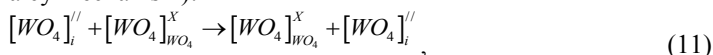
где M_{WO_3} –молярная масса WO_3 (в формулу подставляли M_{WO_3} , а не M_{WO_4} , поскольку в электродных реакциях (6-9) кислород газовой фазы ионизируется на (-) электроде и выделяется на (+) электроде, и потому не вносит изменения в величину изменения массы, $\Delta m^{(-)}$), $z = 2$, Q – пропущенный заряд, F – число Фарадея.

Таблица 1. Данные по числам переноса ионов WO_4^{2-} и O^{2-} в керамике вольфраматов.		
Соединение	$\bar{t}_{WO_4^{2-}}$	$t_{O^{2-}}$
$CaWO_4$	0.3	0.7
$SrWO_4$	0.2	0.8
$BaWO_4$	0.5	0.5

Средние значения чисел переноса, рассчитанные по формуле (10), представлены в табл.1. Поскольку для всех изученных $MeWO_4$ величина $\Sigma t_{ион} = 1$, то сравнение значений $t_{WO_4^{2-}}$ и $\Sigma t_{ион}$ указывает на наличие ионного носителя еще одного типа, перенос которого

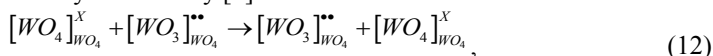
не дает вклада в изменение массы. Очевидно, что этим ионным носителем являются ионы кислорода. Тогда из выражения $t_{WO_4^{2-}} + t_{O^{2-}} = 1$, следует, что $t_{WO_4^{2-}} < t_{O^{2-}}$.

Данный результат согласуется с положением, высказанным ранее, о том, что миграции WO_3 способствует высокая подвижность ионов кислорода O^{2-} [9]. На основании компьютерных расчетов в работах [13, 14] было показано, что наиболее предпочтительным механизмом миграции анионов WO_4^{2-} в вольфраматах является перенос по непрямому междоузельному механизму (interstitialcy mechanism):

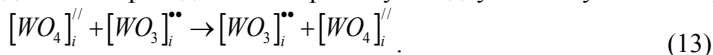


причем, процесс миграции включает промежуточные стадии искажения и переориентации анионов, в связи с чем, механизм миграции был назван авторами «Rock-n-roll mechanism». Для реализации такого механизма необходимо образование дефектов анти-Френкеля.

Процесс переноса анионов кислорода в вольфраматах может проходить по вакансионному механизму [9]:



в котором кислородные вакансии локализованы на молекулах WO_3 , расположенных в регулярных анионных позициях (дефектах $[WO_3]_{WO_4}^{\bullet\bullet}$). Так как молекулы WO_3 имеют малый объем, то они легко реориентируются, что приводит к уменьшению расстояния ионного перескока аниона O^{2-} с аниона WO_4^{2-} на молекулу WO_3 . Не исключено, что молекулы WO_3 могут располагаться также и в междоузельных позициях. Тогда перенос анионов кислорода может проходить и по прямому междоузельному механизму (13):



В настоящее время сложно сказать, какие механизмы являются предпочтительными и для выбора более приемлемого варианта необходимо провести дополнительные исследования или расчеты.

В пятой главе обсуждаются результаты детального исследования электроповерхностного переноса.

Ранее в работе [7] было показано, что при самопроизвольном распространении оксида вольфрама по внутренней поверхности CaWO_4 генерируется разность потенциалов. При этом брикет WO_3 всегда заряжался положительно, а брикет CaWO_4 - отрицательно. Данный факт может свидетельствовать о том, что распространение оксида вольфрама по поверхности керамики CaWO_4 в самопроизвольных условиях происходит в виде отрицательно заряженных частиц.

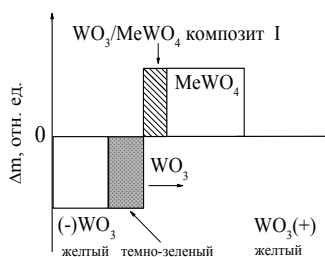


Рисунок 11 – Схема изменения массы брикетов после эксперимента по электроповерхностному переносу.

увеличивается масса MeWO_4 , а масса катодного брикета WO_3 уменьшается (рис. 11-12). Оксид WO_3 заполнял границы зерен и внутренние поры керамики MeWO_4 в виде отдельной фазы, что было показано методом РФА при комнатной температуре (рис. 12). В результате часть брикета MeWO_4 , прилегающая к $\text{WO}_3^{(-)}$, превращалась в двухфазный композит, состоящий из MeWO_4 и WO_3 ;

- фронт зеленоватого окрашивания брикета MeWO_4 (граница проникновения WO_3) продвигается в сторону (+) электрода. Как видно из рис. 13, глубина проникновения фронта, l_{MeWO_4} , линейно возрастает при увеличении пропущенного заряда и при $Q = 100$ Кл глубина проникновения составляет 200-300 мкм;

Все эксперименты с вольфраматами кальция, стронция и бария проводили в ячейке (1). После прохождения постоянного электрического тока через ячейку во всех опытах наблюдались следующие эффекты, характерные для всех исследуемых вольфрамов MeWO_4 :

- при увеличении заряда, прошедшего через ячейку, Q , масса WO_3 , перенесённого в керамику MeWO_4 , возрастает, так как

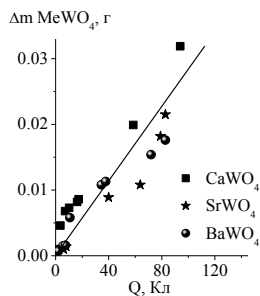


Рисунок 12 – Изменение массы керамического брикета MeWO_4 в зависимости от количества пропущенного электричества ($I = \text{const} = 1 \text{ mA}$) при $T = 900^\circ\text{C}$ (CaWO_4 , SrWO_4) и 850°C (BaWO_4).

WO_4^{2-} , так и сублимацией образующейся неавтономной фазы MeW-s , что приводит к практически полному уходу WO_3 в газовую фазу и отсутствию изменения массы анода ($\Delta m_{(+)} = 0$).

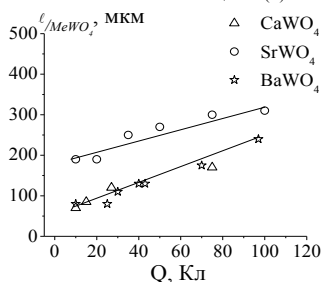
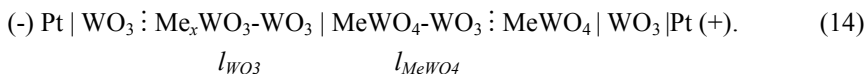


Рисунок 13 – Зависимость толщины окрашенного слоя на брикете MeWO_4 от величины пропущенного заряда, $I = \text{const} = 1 \text{ mA}$.

Таким образом, после электролиза ячейка $(-) \text{WO}_3 | \text{MeWO}_4 | \text{WO}_3 (+)$ приобретала следующий вид:



- катодный брикет $\text{WO}_3^{(-)}$ становился темно-зелёным за счёт интеркаляции катионов Me^{2+} в структуру $\text{WO}_3^{(-)}$ и образования небольшого количества вольфрамовой бронзы Me_xWO_3 , игольчатые кристаллы которой фиксируются методом СЭМ. Изменение окраски начинается с области, прилегающей к MeWO_4 , и по мере пропуска тока зона потемнения сдвигается по $\text{WO}_3^{(-)}$ в направлении $(-)$ электрода.

Зависимость толщины окрашенной зоны l_{WO_3} в брикете $\text{WO}_3^{(-)}$ от количества пропущенного электричества показана на рисунке 14;

- масса анодного брикета $\text{WO}_3^{(+)}$ практически не меняется, также не наблюдается видимых изменений цвета брикета. Отсутствие изменения массы может быть вызвано как сублимацией WO_3 , перенесенного на анод вместе с анионами

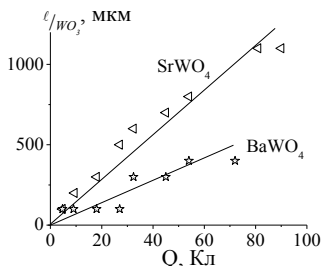


Рисунок 14 – Зависимость толщины окрашенного слоя на брикете $\text{WO}_3^{(-)}$ от величины пропущенного заряда, $I = \text{const} = 1 \text{ mA}$.

Символ «:» показывает условные границы между указанными частями брикетов WO_3 и MeWO_4 .

Для количественной оценки результатов опытов по электроповерхностному переносу WO_3 был рассчитан параметр электрической эффективности электроповерхностного переноса (χ), ранее предложенный в работе [15].

$$\chi = \frac{\Delta m_{\text{WO}_3}}{M_{\text{WO}_3}} \cdot z \cdot \frac{F}{Q} \quad (15)$$

где Δm - масса перенесенного оксида вольфрама; M - молярная масса оксида вольфрама; z - заряд подвижной частицы (предполагая, что заряд и массу переносит анион WO_4^{2-} , $z = 2$). Отметим, что это выражение получено в предположении, что весь протекающий ток затрачивается на генерацию и перенос оксида вольфрама. Параметр χ показывает число эквивалентов WO_3 ($\Delta m \cdot z / M$), перенесенных зарядом в один Фарадей, и может рассматриваться как мера выхода по току электрохимического процесса. Значения коэффициента χ , рассчитанные по данным, представленным на рисунке 12, составляют $0,26 \pm 0,02$, $0,20 \pm 0,02$ и $0,20 \pm 0,02$ для ячеек $\text{WO}_3|\text{CaWO}_4|\text{WO}_3$, $\text{WO}_3|\text{SrWO}_4|\text{WO}_3$ и $\text{WO}_3|\text{BaWO}_4|\text{WO}_3$, соответственно. Близость значений параметра χ , указывает на сходный характер электроповерхностного переноса во всех изученных вольфраматах.

После разборки и определения массы брикетов ячейка снова собиралась в прежнем порядке. Однако при повторном опыте полярность электродов изменяли на противоположную. После включения напряжения с новой полярностью (рис. 15) в ячейке происходили следующие изменения:

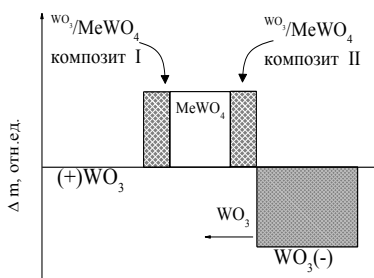


Рисунок 15 – Схема изменения массы и цвета секций ячейки (15) после «вторичного» эксперимента.

эксперимента, и другая со стороны катода (композит II), образующаяся в результате вторичного опыта, рис 15.

- Бывшая ранее катодной, а теперь ставшая анодной левая секция WO_3 , постепенно светлеет, приближаясь по цвету к характерной для чистого

- Масса брикета $|\text{MeWO}_4-$

$\text{WO}_3:\text{MeWO}_4|$ продолжала расти, а масса диска $\text{WO}_3^{(-)}$ (бывшего в прямом опыте $\text{WO}_3^{(+)}$ -диском) уменьшалась по мере прохождения заряда, т.е. изменение массы секций происходит аналогично показанному ранее на рис. 11. В результате, в брикете образуются две области композитов: одна со стороны анода (композит I), оставшаяся после первичного

WO₃ бледно-зеленой (салатной) окраске. Противоположный диск, наоборот, теряет массу и его цвет постепенно меняется до тёмно-зелёного.

Таким образом, происходило полное обращение картины и механизма процесса, наблюдавшегося в первичном опыте.

Основные результаты работы и выводы

1. Впервые исследована проводимость и определены числа переноса в керамических образцах вольфраматов MeWO₄ (Me = Ca, Sr, Ba), очищенных от примесей WO₃. С использованием метода Тубандта установлено, что основными носителями тока в вольфраматах являются анионы WO₄²⁻ и O²⁻.

2. Впервые проведено систематическое исследование транспортных и физико-химических свойств, определены числа переноса ионов кислорода в композитах (1-*x*)MeWO₄-*x*WO₃ (Me = Ca, Sr, Ba). Обнаружено, что уже при малых значениях WO₃ (*x* ~ 0.01-0.02) в композитах наблюдается резкий рост кислородно-ионной проводимости, при дальнейшем увеличении концентрации WO₃ до *x* = 0.1 (для Me = Ca) и *x* = 0.2 (для Me = Sr, Ba) ионная проводимость изменяется незначительно. Поскольку исследуемые вольфраматы являются диэлектриками, а оксид вольфрама полупроводником *n*-типа, то эти системы можно отнести к классу метакомпозитов {MeWO₄-WO₃}, ионная проводимость которых возникает вследствие распространения WO₃ вдоль границ зерен MeWO₄ и образования на границе MeWO₄|WO₃ неавтономной контактной фазы MeW-s. При увеличении содержания WO₃ выше порога перколяции (*x* ≥ 0.3) в композитах наблюдается рост проводимости и изменение характера проводимости с ионного на электронный.

3. Установлено, что в самопроизвольных условиях и при наложении электрического поля в бинарных системах MeWO₄-WO₃ (Me = Ca, Sr, Ba) происходит взаимопроникновение компонентов вдоль гетерофазных границ WO₃|MeWO₄. Экспериментально показано, что при электроповерхностной миграции как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах количество WO₃, перенесенное на внутреннюю поверхность керамики MeWO₄, определяется величиной электрического заряда, прошедшего через систему.

4. Установлено, что величина фарадеевской эффективности электроповерхностного переноса WO₃ в электрическом поле (*χ*) близка для всех MeWO₄ и при 900 °С составляет 0.20-0.26. Обнаружено, что электроповерхностный перенос WO₃ вдоль границ зерен вольфраматов щелочных металлов является обратимым процессом.

5. Комплексом методов (РФА, ЭСХА, СЭМ-ЭДА, РФЛА, ЭСТР) изучены свойства и состав областей, прилегающих к границам раздела MeWO₄|WO₃, после опытов в стимулированном электрическом полем режимах. Полученные данные подтверждают образование неавтономной фазы MeW-s

на гетерофазной границе $\text{MeWO}_4/\text{WO}_3$ и её ключевую роль в природе и механизме процессов переноса в композитах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Список цитируемой литературы

1. Liang, C.C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide - Aluminum Oxide / C.C. Liang // Solid Electrolytes J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120(10). – P. 1289–1292.
2. Kosacki, I. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films / Ch. M. Rouleau, P. F. Becher [et al.] // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 1319–1326.
3. Chen, Y.Z. On the origin of metallic conductivity at the interface of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ / Christensen D.V., Trier F., N. Pryds, A. Smith, S. Linderorth // Applied Surface Science. – 2012. – V. 258. – P. 9242–9245.
4. Chen, Y. Metallic and Insulating Interfaces of Amorphous SrTiO_3 -Based Oxide Heterostructures / Pryds N., Josee Kleibeuker E. [et al.] // Nano Lett. – 2011. – V. 11. – P. 3774–3778.
5. J. García-Barriocanal. Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures / A. Rivera-Calzada, M. Varela // Science. – 2008. – V. 321. – P. 676–680.
6. Cavallaro, A. Electronic nature of the enhanced conductivity in YSZ-STO multilayers deposited by PLD / A. Cavallaro, M. Burriel, J. Roqueta, A. Apostolidis [et al.] // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 592–601.
7. Конышева Е.Ю. Электроповерхностный перенос WO_3 в системе $\text{CaWO}_4\text{--WO}_3$: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Конышева Елена Юрьевна. – Екатеринбург, 1998. – 119 с.
8. Kofstad, P. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. – New York : Wiley-Interscience, 1972. – 382 p.
9. Neiman, A.Ya. Cooperative transport in oxides: Diffusion and migration processes involving Mo(VI), W(VI), V(V) and Nb(V) / A.Ya. Neiman // Solid State Ionics. - 1996. - V. 83. - P. 263 - 273.
10. Чеботин, В.Н. Электрохимия твёрдых электролитов / Чеботин В.Н. Перфильев М.В. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
11. Нейман, А.Я. Явления переноса в сложных оксидах на основе молибдена (VI) и вольфрама (VI): дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Нейман Аркадий Яковлевич. - Свердловск, 1975. – 182 с.
12. Казенас, Е.К. Испарение оксидов / Казенас Е.К., Цветков Ю.В. - М.: Наука, 1997. - 543 с.

13. Zhou, Y. Mechanism of defect formation and polyanion transport in solid scandium tungstate type oxides / Y. Zhou, R.P. Rao, S. Adams // *Monatsh Chem.* 2009. – V.140. – P. 1017–1023.
14. Zhou, Y. Intrinsic polyatomic defects in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ / Y. Zhou, R. P. Rao, S. Adams // *Solid State Ionics.* - 2011. – V. 192. – № 1. – P. 34–37.
15. Нейман, А.Я. Электрохимический подход к твердофазным реакциям и межфазным транспортным процессам / А.Я. Нейман, А.Ф. Гусева // *Электрохимия.* - 1993. - Т. 29. - С. 1386–1395.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Нейман, А.Я. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $\text{Me}^{2+}\{\text{WO}_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $\text{Me}\{\text{WO}_4\}^{3+}$ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта / А.Я. Нейман, **Н.Н. Пестерева**, Ю.У. Zhou, Д.О. Нечаев [и др.] // *Электрохимия.* – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 999–1012.
2. **Пестерева, Н.Н.** Обратимость электроповерхностного переноса через эвтектические интерфейсы $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ (Me – Ca, Sr, Ba) / **Н.Н. Пестерева**, А. Я. Нейман // *Электрохимия.* - 2012, - Т.48. - № 11. - С. 1174–1183.
3. Нейман, А.Я. Взаимный электроповерхностный перенос и фазообразование на границе раздела $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ (Me = Ca, Sr, Ba): данные электронной микроскопии / А.Я. Нейман, Е.У. Tsipis, В.Ю. Колосов, **Н.Н. Пестерева** [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2011. - № 10, - С. 68–76.
4. **Пестерева, Н.Н.** Влияние дисперсности MeWO_4 (Me=Ca, Sr, Ba) на интерфейсные процессы в ячейках $(+/-)\text{WO}_3|\text{MeWO}_4|\text{WO}_3(-/+)$ и транспортные свойства *мета*композитных фаз / **Н.Н. Пестерева**, И.Г. Сафонова, С.С. Нохрин, А.Я. Нейман // *Неорганическая химия.* – 2010. - Т.55. - №6. - С. 940–946.
5. Neiman, A. Y. Solid state surface and interface spreading: An experimental study / A. Y. Neiman, N. F. Uvarov, **N. N. Pestereva** // *Solid State Ionics.* – 2007. – V. 177. – №. 39. – P. 3361–3369.
6. Нейман, А.Я. Поверхностная диффузия, миграция и сопряженные процессы на гетерофазных границах $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$, (Me= Ca, Sr, Ba) / А.Я. Нейман, **Н.Н. Пестерева**, Е.В. Ципис // *Электрохимия.* – 2007. - Т. 43. - №6. - С. 704–713.
7. **Пестерева, Н.Н.** Взаимные самопроизвольные и электроповерхностные процессы на гетерофазных границах $\text{WO}_3|\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$, (Me=In, Eu, Sc) /

Н.Н. Пестерева, А.В. Поташникова, К.Ю. Шуняев, А.Я. Нейман // Электрохимия. – 2007. - Т. 43. - №6. - С. 749–755.

8. **Пестерева, Н.Н.** Числа переноса носителей и ионная проводимость эвтектических метакомпозитов $\{MeWO_4 \cdot xWO_3\}$ (Me-Sr, Ba) / **Н.Н. Пестерева**, А.Ю. Жукова, А.Я. Нейман // Электрохимия. – 2007. - Т. 43. - № 11. - С. 1379–1386.
9. Нейман, А.Я. Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\{MeWO_4 \cdot WO_3\}$ (Me-Ca, Sr, Ba) / **Н.Н. Пестерева**, А.Р. Шарафутдинов, Ю.П. Костиков // Электрохимия. – 2005. - Т. 41. - № 6 - С. 680–693.

Тезисы докладов и другие публикации:

1. Гусева, А.Ф. Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена и вольфрама: влияние внешних факторов / А.Ф. Гусева, М.В. Трифонова, **Н.Н. Пестерева** // *Chimica Techno Acta*. – 2016. – V. 3. – № 1. – С. 76–84.
2. Нейман, А.Я. Генезис необычных транспортных свойств эвтектических оксидных интерфейсов / А.Я. Нейман, **Н.Н. Пестерева**, Е.А. Котенёва, Д.В. Корона, Н.Ф. Уваров // *Нанотехнологии: наука и производство*. – 2013. - №6 (27), - С. 62–70.
3. **Пестерева, Н.Н.** Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\{MeWO_4 | WO_3\}$ Me = Ca, Sr, Ba / **Н.Н. Пестерева**, А.Р. Шарафутдинов, А.Я. Нейман // 7 Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Сборник тезисов. – Черноголовка, 2004. - С. 28.
4. **Пестерева, Н.Н.** Числа переноса и проводимость метакомпозитов $\{CaWO_4 | WO_3\}$, полученных различными методами / **Н.Н. Пестерева**, А.Я. Нейман, С.С. Нохрин [и др.] // «XIII Российская научная конференция по физической химии и электрохимии, расплавленных и твёрдых электролитов». Сборник тезисов. – Екатеринбург, 2004. - С. 121–123.
5. **Пестерева, Н.Н.** Электроповерхностная миграция WO_3 по внутренней поверхности керамики вольфраматов щелочноземельных металлов / **Н.Н. Пестерева**, А.Я. Нейман, Е.В. Ципис, Ю.М. Буркова // «XIII Российская научная конференция по физической химии и электрохимии, расплавленных и твёрдых электролитов». Сборник тезисов. – Екатеринбург, 2004. - С. 124–126.
6. Neiman, A.Ya. Solid state surface and interface spreading: experimental study / A.Ya. Neiman, N.F. Uvarov, **N.N. Pestereva** // 15th International Conference on Solid State Ionics. Book of Abstracts. Baden-Baden, Germany, 2005. - P. 436.
7. Neiman, A.Ya. Metacomposites $\{MeWO_4 | WO_3\}$: Nature and specific features of transport properties / A.Ya. Neiman, **N.N. Pestereva** // 15th International Conference on Solid State Ionics. Book of Abstracts. Baden-Baden, Germany, 2005. - P. 414.
8. **Пестерева, Н.Н.** Электроповерхностный перенос и сопряженные процессы на гетерофазных границах $MeWO_4 | WO_3$ (Me=Ca, Sr, Ba) XII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005» - Сборник тезисов – Москва, 2005. - С. 95–97.
9. Нейман, А.Я. Термодинамика гетерофазных интерфейсов и механизм формирования метакомпозитных твердых электролитов / А.Я. Нейман, **Н.Н. Пестерева** // Шестой семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» - Сборник тезисов – Екатеринбург, 2006. - С. 114.

10. **Пестерева, Н.Н.** Электроповерхностный перенос и сопряженные процессы на гетерофазных границах $\text{MeWO}_4 | \text{WO}_3$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / **Н.Н. Пестерева, А.Я. Нейман** // Восьмое Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» - Тезисы докладов – Черноголовка, 2006. - С. 147.
11. Neiman, A.Ya. Non-autonomous interphases and their chemical impact on reactivity and transport properties of composites / A.Ya. Neiman, **N.N. Pestereva**, N.F. Uvarov // «8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport» - Book of Abstracts - Vilnius Lithuania, 2007. - P. 88.
12. Neiman, A. Non-autonomous interphases in ion-conducting composites / A. Neiman, **N. Pestereva**, N. Uvarov, O. Kanunnikova // Solid State Ionics – 16. - Shanghai China, 2007. - Book of Abstracts - P. 368.
13. Сафонова, И.Г. Электроповерхностный перенос в ячейке $\text{WO}_3 | \text{MeWO}_4 | \text{WO}_3$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и взаимные процессы на гетерофазных границах / И.Г. Сафонова, **Н.Н. Пестерева** // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» - Сборник тезисов – Москва, 2008. - С. 95–97.
14. **Пестерева, Н.Н.** Влияние способа получения MeWO_4 на процессы в ячейках $(+/-) \text{WO}_3 | \text{MeWO}_4 | \text{WO}_3$ $(-/+)$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / **Н.Н. Пестерева, И.Г. Сафонова, С.С. Нохрин, А.Я. Нейман** // Девятое Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» - Тезисы докладов – Черноголовка, 2008. - С. 214.
15. Neiman, A. Non-autonomous interphases in $\text{Me}^{n+}_{2/n} \text{WO}_4\text{-WO}_3$ ($\text{Me}=\text{AEM}, \text{Sc}, \text{In}$) eutectic systems: electrosurface transfer and metacomposite ionic conductivity / A. Neiman, **N. Pestereva**, I. Safonova // International conference ESSC-2009. - Munster, Germany, 2009. - Book of Abstracts - P. 153.
16. **Пестерева, Н.** Реакционные и транспортные процессы на эвтектических интерфейсах / **Н. Пестерева, Е. Елизарова** [и др.] // Симпозиум «Нанотехнологии - 2009» - Труды симпозиума – Таганрог, 2009. – С. 22.
17. Нейман, А. Необычные транспортные явления в монофазных и композитных объектах на основе $\text{Me}^{2+}_{2/z} \{ \text{WO}_4 \}$ ($z < 2$) / А. Нейман, **Н. Пестерева, Н. Уваров** [и др.] // Десятое Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» - Тезисы докладов – Черноголовка, 2010. - С. 63.
18. **Пестерева, Н.Н.** Перенос заряда через фазы и интерфейсы систем $\{ \text{Me}^{n+}_{2/n} \text{W}(\text{Mo})\text{O}_4 - \text{W}(\text{Mo})\text{O}_3 \}$ / **Н.Н. Пестерева, А.Я. Нейман** [и др.] // «XV Всероссийская конференция по физической химии расплавленных и твердых электролитов» – Тезисы докладов. – Нальчик, 2010. – С. 109.
19. Karapetyan, A. Concentration evolution of conductivity nature and magnitude of $\{ \text{Me}^{n+}_{2/n} \text{WO}_4 - \text{WO}_3 \}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sc}$) eutectic composites / A. Karapetyan, **N. Pestereva**, A. Neiman // International conference Solid state chemistry. Prague, Czech republic, 2010. - Book of Abstracts. – P. 79.
20. Нейман, А.Я. Спонтанный и индуцированный полем рост наноструктурированных ленточных и стержневых структур на эвтектических интерфейсах на основе WO_3 и MoO_3 / А.Я. Нейман, В.Ю. Колосов, **Н.Н. Пестерева** [и др.] // IV Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2011». - Тезисы докладов. – Москва, 2011. – С. 68.
21. **Пестерева, Н.** Транспортные явления на эвтектических интерфейсах $\text{Me}^n(\text{BO}_4)_{n/2} | \text{BO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}; \text{B} = \text{Mo}, \text{W}$) / **Н.Н. Пестерева, А.Я. Нейман** [и др.]

- др.] // Восьмой семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» - Сборник тезисов – Екатеринбург, 2012. - С.121.
22. Neiman, A. Field stimulated unusual transport at eutectic interfaces $\text{Me}^{n+}_{2/n}\text{WO}_4 \mid \text{WO}_3$ / A. Neiman, N. Uvarov, **N. Pestereva**, Y. Zhou // «E-MRS 2012» Congress Center. Strasbourg. France, 2012. (Электронная версия тезисов).
23. А.Я. Нейман, **Н.Н. Пестерева**, Н.Ф. Уваров, Е.А. Котёнова, Д.В. Корона. Генезис необычных транспортных свойств эвтектических оксидных интерфейсов // Сборник тезисов пятой ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. - 2013. – Москва, С. 158.
24. Котенёва Е.А., Пестерева Н.Н., Уваров Н.Ф. Образование метаккомпозитов в эвтектических системах $\text{MAO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{A} = \text{W}, \text{Mo}$) // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сборник тезисов. – Екатеринбург, 2016. (Электронная версия тезисов).

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Уварову Н.Ф. за неоценимую помощь в обсуждении полученных результатов и написании текста диссертации.

Выражается благодарность сотрудникам ИЕНиМ УрФУ: *Анимце И.Е., Беловой К.Г., Горбунову В.А., Гусевой А.Ф., Кочетовой Н.А., Кузнецову Д.К., Короне Д.В., Котенёвой Е.А., Колосову В.Ю., Селезнёвой Н.А.*; ИВТЭ УрО РАН: *Антонову Б.Д., Бронину Д.И., Вовкотруб Э.Г., Кузьмину А.В., Шкерину С.Н.*; Имет УрО РАН: *Шуняеву К.Ю.*; ИЭФ УрО РАН: *Мурзакаеву А.М.*; ИХТТМ СО РАН: *Улихину А.С.* за поддержку, помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы.

Завершение этого научного труда посвящается светлой памяти моего учителя, доктора химических наук, профессора Неймана Аркадия Яковлевича.