

КОМПОЗИТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ W-ДОПИРОВАННОГО ИНДАТА БАРИЯ¹

© 2019 г. И. В. Алябышева^{а, *}, Н. А. Кочетова^а, Е. С. Матвеев^а, И. Е. Анимица^а

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

*e-mail: i.v.alyabysheva@urfu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Изучены композиты на основе кислород-ионного и протонного проводника $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ с 30 мол. % добавки сложного оксида $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. При обработке компактных образцов композитного электролита на температуре 1430°C получена керамика с плотностью 95%. Установлено, что общая электропроводность композита в сухой и во влажной атмосферах понижается приблизительно на 0.5 порядка величины по сравнению с проводимостью матрицы.

Ключевые слова: эвтектические композиты, сложные оксиды, плотность керамики, протонная проводимость

DOI: 10.1134/S0424857019080036

ВВЕДЕНИЕ

Изучение твердых электролитов, проявляющих протонную проводимость в высоко- и среднетемпературной области, является одним из актуальных направлений материаловедения, поскольку данные материалы могут применяться в качестве мембран различных электрохимических устройств (топливных элементов, аккумуляторов, сенсоров на водород и воду). Одной из задач является поиск и разработка новых твердых электролитов с улучшенными транспортными свойствами, хорошей термической и химической стабильностью и др.

Наиболее перспективные протонные проводники относятся к классу сложных оксидов с перовскитной или перовскитоподобной структурой. В литературе хорошо описан разупорядоченный по подрешетке кислорода индат бария состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{V}_\text{O})_1$ (V_O – структурная вакансия кислорода), который в сухой атмосфере обладает кислородно-ионной проводимостью, а во влажной внедряет воду и проявляет протонную проводимость [1–9]. При 930°C наблюдается структурный переход от структуры браунмиллерита, характеризующейся упорядоченными вакансиями кислорода, к структуре дефектного перовскита, что сопровождается статистическим распределением вакансий кислорода и значительным ростом электропроводности.

Существует несколько способов стабилизации высокотемпературной модификации индата бария до более низких температур. Так, известно большое количество публикаций по гомогенному допированию данной фазы [10–18]. В зависимости от концентрации допанта становится возможной стабилизация тетрагональной и даже кубической модификации до комнатной температуры. Наилучшие результаты получены при допировании индата бария высокочargedными ионами с образованием твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$) [16–18]. Наибольшей электропроводностью обладают W-допированные образцы, для которых по разным данным кубическая симметрия стабилизируется при $x = 0.2$ [18] или $x = 0.3$ [16].

Еще один способ улучшить электрические характеристики индата бария – гетерогенное допирование или создание композитов. Этот метод позволяет задавать и широко варьировать свойства образцов, в том числе их электрические характеристики [19, 20]. Сложность данного метода применительно к высокотемпературным протонным проводникам заключается в подборе гетерогенного допанта, который при высоких температурах не взаимодействовал бы с основной матрицей. Ранее нами было показано, что в квазибинарных эвтектических системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – Ba_2InMO_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) наблюдается композиционный эффект: при добавке 20–30 мол. % происходит увеличение электропроводности на 2–3 порядка величины [21–23]. Композиционный эффект обусловлен

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

образованием особой микроструктуры в процессе обработки керамики выше температуры эвтектики [21]. В связи с этим интерес представляет изучение возможности дополнительного улучшения электрических свойств $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при одновременном использовании гомо- и гетерогенного допирования.

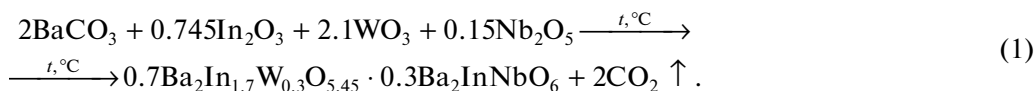
Введение гетерогенной добавки может также способствовать получению компактных образцов высокой плотности. Проблема получения высокоплотной керамики отмечается в литературе для твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$). Для образцов с большой степенью гомогенного замещения высокозарядными ионами (молибденом и вольфрамом) не удается получить керамику с плотностью выше 61–65% [17, 18].

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбран композитный образец $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45} \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученный на основе допированного индата бария (часть пози-

ций индия замещена на вольфрам $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{In}^{3+}$) и сложного оксида $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в качестве гетерогенного допанта. В работе доказан эвтектический характер системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, подобраны температуры обработки композитной керамики для получения образцов максимальной плотности. Изучены термические и электрические свойства композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные оксиды $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ получали твердофазным методом из исходных реагентов BaCO_3 , In_2O_3 , WO_3 , Nb_2O_5 квалификации “ос. ч.”. Для приготовления образцов композита $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45} \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ использовали подход *in situ*, то есть синтез компонентов композита осуществляли в одной реакционной смеси по твердофазной технологии из указанных оксидов и карбоната по уравнению:



Стадии отжига проводили последовательно на температурах 700, 900, 1100 и 1300°C в течение 24 ч с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта в течение 1 ч. Компактирование образцов осуществляли при 4 МПа на лабораторном гидравлическом прессе ПЛГ-12 (LabTools, Россия) с использованием натурального каучука в качестве пластификатора и спекали при температурах 1350 и 1430°C в течение 24 ч (выбор данных температур был сделан на основе результатов ДСК-исследования). Относительную плотность керамики рассчитывали при помощи сопоставления геометрической и рентгеновской плотности образцов. Рентгеновскую плотность композита определяли как сумму рентгеновских плотностей обеих фаз с учетом их объемных долей в образце.

Для электрических измерений на шлифованные торцы спеченных таблетированных образцов наносили платиновую пасту и осуществляли вжигание электродов при температуре 900°C.

Фазовый состав образцов исследовали методом РФА на дифрактометре D8-Advance (Bruker, Германия) в CuK_α -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА при комнатной температуре (интервал углов $2\theta = 10^\circ$ – 90° , шаг 0.05° , экспозиция 1 с). Обработку рентгенограмм вели при помощи программы Fullprof.

Морфология поверхности образцов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6390 LA (Jeol, США). Перед исследованиями образец не подвергался специальной обработке, был помещен на подложку, покрытую углеродной пленкой. Условия съемки

15 кВ, режим отраженных электронов (BES), рабочее состояние 10 мм.

Для изучения возможности внедрения воды и определения степени гидратации композитов образцы предварительно обрабатывали в атмосфере со значением $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм (охлаждение со скоростью $1^\circ/\text{мин}$). Гидратированные образцы исследовали на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия). Для определения количества содержащейся воды в образцах съемку проводили в режиме нагрева от 40 до 1000°C ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) в атмосфере Ar. Для определения температуры эвтектики системы измерение ДСК-сигнала проводили в режиме охлаждения от 1500 до 500°C.

Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса в сухой и влажной атмосферах. Измерения проводили с использованием измерителя параметров импеданса Z-1000P (ООО “Элинс”, Россия) в диапазоне частот 0.1 Гц–1 МГц, в интервале температур 200–900°C (скорость охлаждения $2^\circ\text{C}/\text{мин}$). В ходе эксперимента температуру печи задавали терморегулятором ТП403 (НПК “ВАРТА”, Россия). Контроль температуры вблизи образца осуществляли с помощью термопары ПП, подключенной к измерителю-терморегулятору ТРМ-1 (ООО “Производственное Объединение ОВЕН”, Россия). Величину сопротивления определяли на основании анализа импедансных спектров с использованием программы EQUIVCRT.

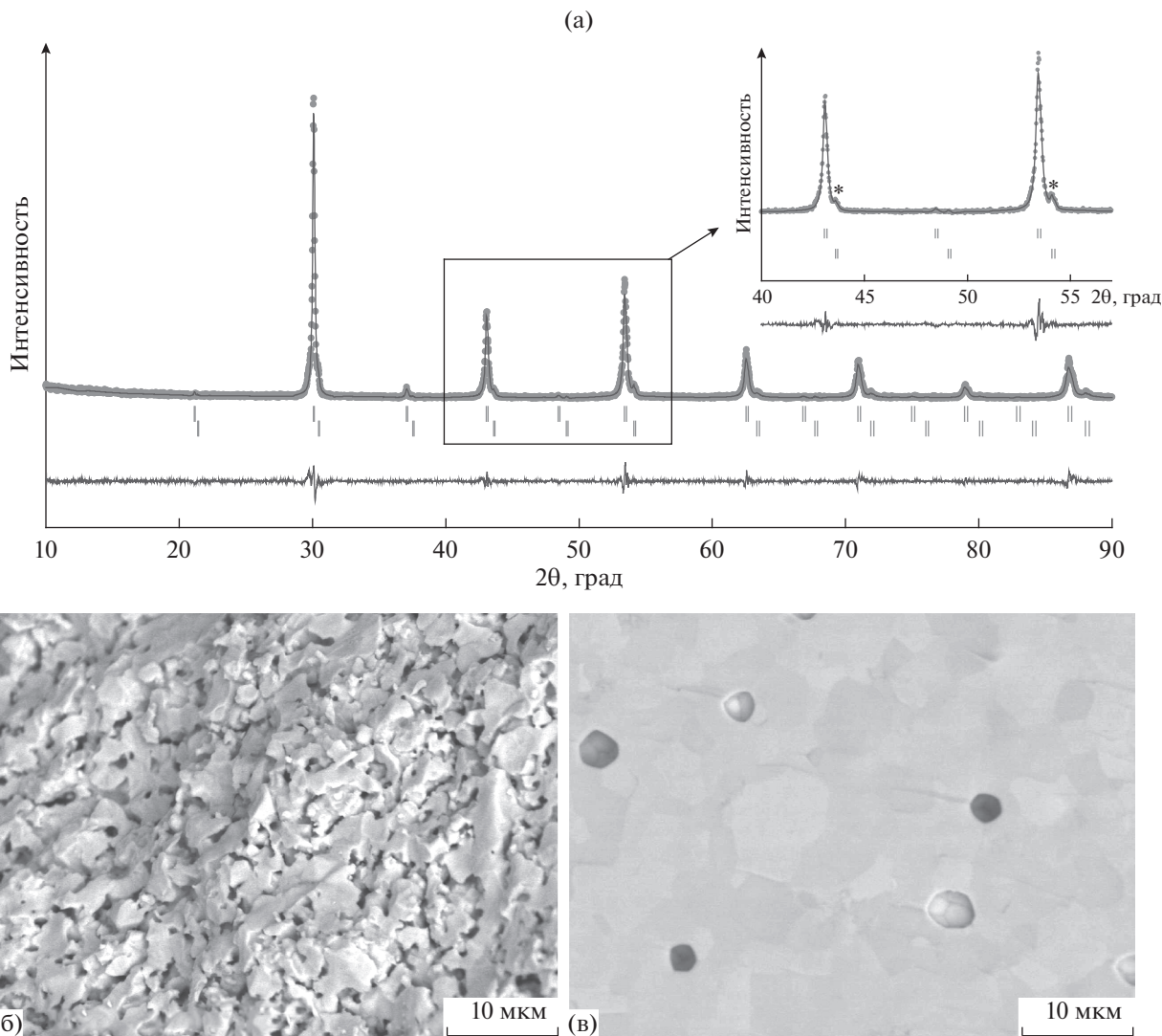


Рис. 1. Пример обработки рентгенограммы композитного образца (температура спекания 1430°C; * – рефлексы фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$) (а); СЭМ-изображения сколов таблеток композитных образцов, обработанных при 1350°C (б) и при 1430°C (в).

Атмосферу с пониженным значением паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{-5}$ атм) – сухая атмосфера – задавали пропускаем воздуха, предварительно очищенного от CO_2 , через порошок P_2O_5 ; повышенное значение паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм) – влажная атмосфера – задавали пропускаем воздуха, предварительно очищенного от CO_2 , через насыщенный раствор КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и морфология образцов

Данные РФА. Полученные индивидуальные фазы, а также композитные образцы после различных условий термообработки были аттестованы методом рентгенофазового анализа. Установ-

лено, что твердый раствор $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ обладает кубической симметрией структуры с параметром элементарной ячейки $a = 4.193(9)$ Å (пр. гр. $Pm\bar{3}m$); сложный оксид $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ также имеет кубическую симметрию, параметр составляет: $a = 4.143(5)$ Å (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Полученные данные хорошо согласуются с литературными: для фазы твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ в разных работах приводятся параметры $a = 4.1725$ Å [16] и $a = 4.20$ Å [18]; для фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в литературе приводятся параметры: $a = 4.1427$ Å [24] и $a = 4.1454$ Å [25].

На рис. 1 представлены результаты обработки рентгенограммы композита. Установлено, что между сложными оксидами $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в исследуемом интервале температур

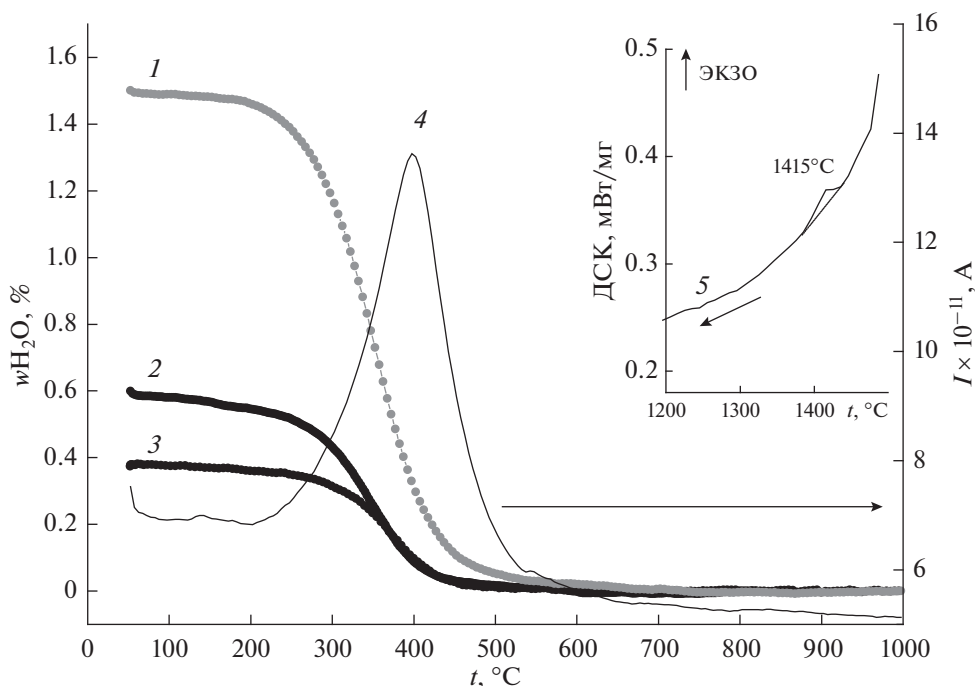


Рис. 2. ТГ-кривые предварительно гидратированных образцов твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ (1) и композитов, полученных при температурах обработки 1350°C (2) и 1430°C (3); данные масс-спектрометрии для массового числа $m/z = 18$ (H_2O) (4); ДСК-кривая композита, обработанного при 1350°C (5), врезка.

химического взаимодействия не происходит. Композитный образец состоит из двух кубических фаз; параметр элементарной ячейки основной фазы практически не изменяется и составляет $a = 4.198(5) \text{ \AA}$, параметр для фазы допанта определяется с большей погрешностью и составляет $a = 4.14(8) \text{ \AA}$.

ДСК-исследования. Исходя из данных РФА, свидетельствующих об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композита, был предположен эвтектический характер квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}-\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Для определения температуры эвтектики были проведены ДСК-исследования. На ДСК-кривой охлаждения при температуре $\sim 1415^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект (рис. 2). Поскольку полного плавления системы в ходе эксперимента не происходит и высокосимметричная кубическая структура обеих фаз позволяет предполагать отсутствие в указанной области температур структурных переходов, то наблюдаемый эффект был соотнесен с температурой плавления эвтектики системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}-\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Выбор температуры спекания композитов сделан с учетом полученных данных ДСК – 1350 и 1430°C соответственно, ниже и выше температуры эвтектики.

Данные СЭМ. Были выполнены исследования морфологии керамики образцов $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45} \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученных при различных температурах спекания. Скол образца, обработанного при 1350°C , характеризуется морфологической

неоднородностью: видны агрегаты из крупных зерен и вкрапления более мелких зерен (рис. 1б). Относительная плотность керамики составила $\sim 70\%$. Образец, обработанный при 1430°C (рис. 1в), характеризуется плотной однородной структурой, отдельные зерна, относящиеся к разным фазам, четко не различаются. Таким образом, обработка выше температуры эвтектики обеспечивает получение качественной композиционной керамики высокой плотности ($\rho_{\text{отн.}} > 95\%$).

Оценка степени гидратации

Установлено, что твердый раствор $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ и композиты на его основе способны к внедрению молекул воды из газовой фазы. Данные термического анализа и масс-спектрометрии предварительно гидратированных образцов приведены на рис. 2. Видно, что уменьшение массы образцов при нагреве происходит в интервале температур $200-600^\circ\text{C}$ и сопровождается удалением воды в газовую фазу. Исходя из предположения полного заполнения всех имеющихся вакансий кислорода, согласно квазихимическому уравнению:



где V_O^\times – структурная вакансия кислорода; O_O^\times – кислород в регулярной позиции; OH_O^\cdot – гидроксогруппа в позиции кислорода; $\text{O}_\text{i}^{\prime\prime}$ – кислород на

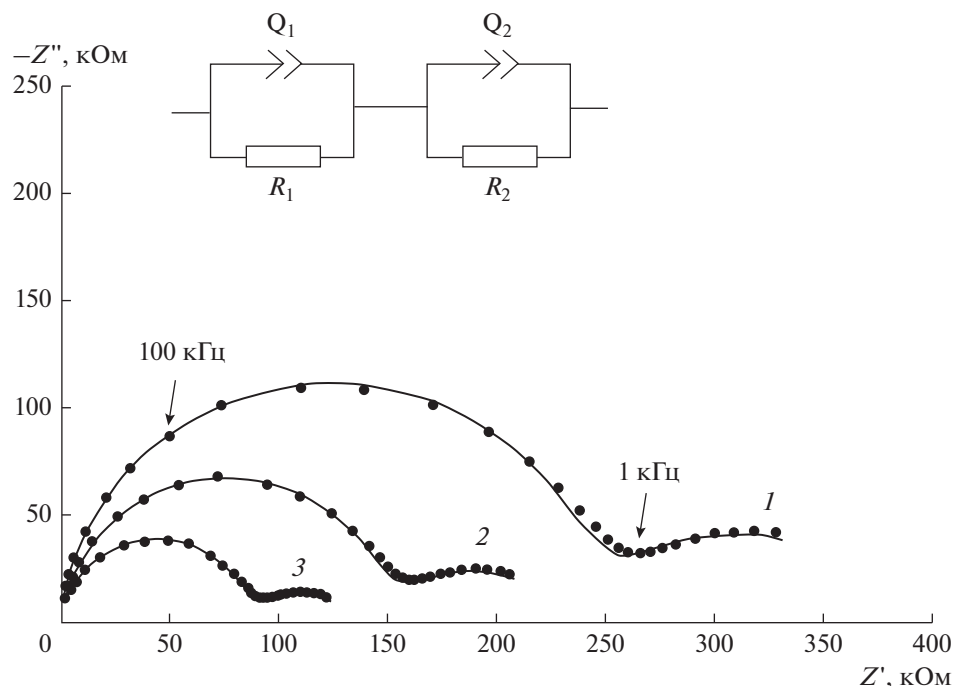


Рис. 3. Типичные годографы импеданса композита $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45} \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (обработка 1430°C), полученные при температурах 300°C (1); 320°C (2); 340°C (3) в атмосфере сухого воздуха; линиями показана обработка годографов, полученная в программе EQUVCRT, с использованием указанной эквивалентной схемы (Q – CPE-элемент, R – сопротивление).

месте структурной вакансии [3]; можно рассчитать теоретический предел гидратации образцов. Для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}(\text{V}_\text{o})_{0.55}$ он составляет 0.55 моль H_2O ; для композитного образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}(\text{V}_\text{o})_{0.55} \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, принимая во внимание, что $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ почти не подвергается гидратации [26], и внедрение воды обусловлено фазой W-замещенного индата бария, теоретический предел составляет 0.385 моль H_2O на формульную единицу.

Результаты термического анализа показали, что степень гидратации твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ составляет 95% от теоретически возможного. Для композитной керамики, независимо от температуры ее предобработки, в условиях эксперимента предел гидратации не достигается, общее количество внедряющейся воды составляет <50% от теоретического.

Общая электропроводность в сухой и влажной атмосферах

Типичные годографы импеданса композитов на примере образца, обработанного при 1430°C , приведены на рис. 3. На спектрах в области высоких частот можно видеть основную полуокружность, исходящую из центра координат, и фрагмент второй полуокружности в области более низких частот. Детальная интерпретация годо-

графов импеданса композитных систем является достаточно сложной задачей. В настоящей работе обработку годографов проводили с использованием приведенной на рис. 3 эквивалентной схемы. Емкость высокочастотной полуокружности составляла $\sim 10^{-11}$ Ф, а низкочастотной полуокружности – $\sim 10^{-8}$ Ф, что для однофазных систем, как правило, характерно для объемной и зернограничной составляющих, соответственно [27]. Полуокружность, которая характеризует электродный процесс, в исследуемом интервале частот на годографах не наблюдалось. За сопротивление композита принимали суммарное сопротивление $R_1 + R_2$, полученное при обработке по указанной эквивалентной схеме. При повышении температуры высокочастотная дуга исчезала, наблюдался лишь фрагмент низкочастотной полуокружности, за сопротивление композита принимали точку пересечения дуги годографа с осью ОХ. Для однофазных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ годографы представляли собой фрагменты полуокружностей, отражающие преимущественно объемные свойства образцов.

Зависимости общей электропроводности композитов по сравнению с индивидуальными фазами представлены на рис. 4. Введение добавки сложного оксида $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ не приводит к увеличению общей проводимости системы

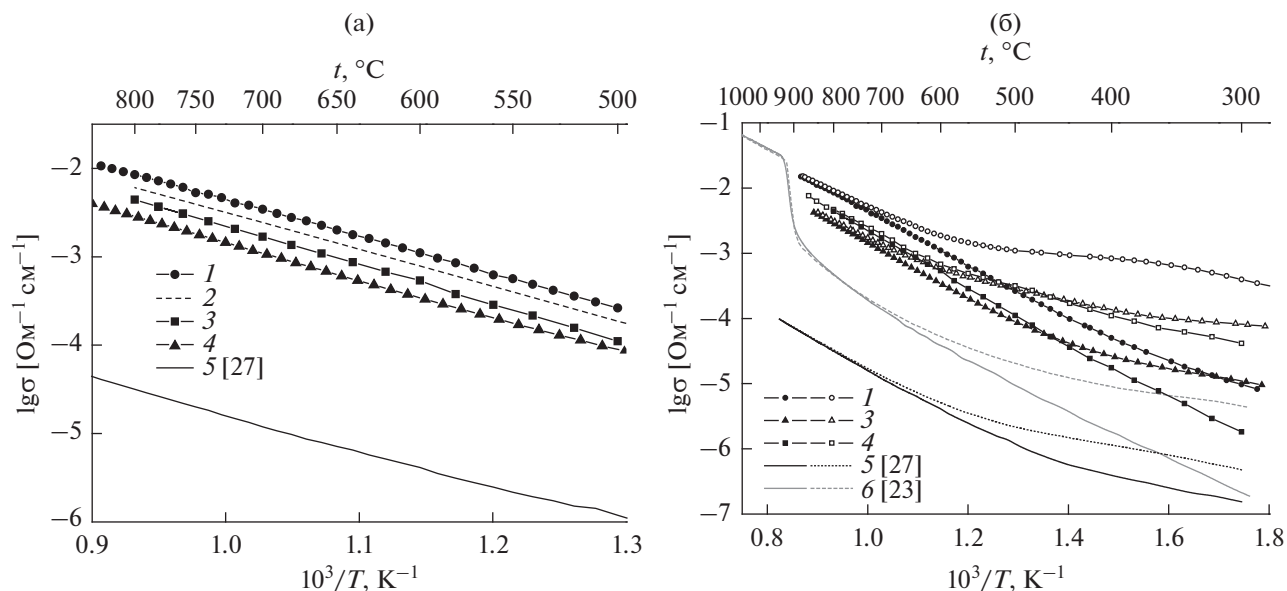


Рис. 4. Температурные зависимости общей электропроводности (без поправки на пористость) в атмосфере сухого воздуха (а) и в сравнении в атмосферах сухого (сплошные линии и закрытые символы) и влажного (прерывистые линии и открытые символы) воздуха (б): твердый раствор Ba₂In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45} (1); теоретический расчет зависимости проводимости для композита (2); композиты 0.7Ba₂In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45} · 0.3Ba₂InNbO₆ с верхней температурой обработки 1350°C (3) и 1430°C (4); фаза Ba₂InNbO₆ (5); фаза Ba₂In₂O₅ (6).

Ba₂In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}–Ba₂InNbO₆ (рис. 4а). Электропроводность композитов, полученных при 1350 и 1430°C, отличается примерно в 1.5 раза, что связано с различной относительной плотностью образцов, поскольку при учете поправки на пористость по методу, предложенному в работе [28], электропроводность обоих образцов в условиях сухого воздуха принимает практически одинаковые значения: $\sim 4.9 \times 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹ при 800°C. Эти значения близки к расчетному (рис. 4а (2)), вычисленному, исходя из простейшего уравнения смешения [29]:

$$(\sigma_{\text{общ}})^\alpha = \varphi_1 (\sigma_1)^\alpha + \varphi_2 (\sigma_2)^\alpha, \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{общ}}$ – проводимость композита, φ_1 и σ_1 – объемная доля и проводимость твердого раствора Ba₂In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}, φ_2 и σ_2 – объемная доля и проводимость фазы Ba₂InNbO₆, α – параметр, зависящий от морфологии композита. В нашем случае параметр $\alpha = 1$, то есть перенос носителей тока происходит преимущественно через слои высокопроводящей фазы [29].

В сухой атмосфере по аналогии с Ba₂In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45} для композита можно предполагать преимущественно кислородно-ионный характер проводимости. Кажущиеся энергии активации проводимости для всех исследуемых образцов близки и составляют ~ 0.85 эВ. Во влажной атмосфере ниже 700°C наблюдается увеличение

проводимости, что, принимая во внимание результаты термогравиметрии и масс-спектрометрии, связано с появлением более подвижных носителей заряда – протонов.

Относительно недопированного индата бария Ba₂In₂O₅ проводимость исследованных композитов выше, более чем на порядок величины (рис. 4б). При этом введение добавки за счет эвтектического взаимодействия компонентов существенно улучшает спекаемость и способствует получению высокоплотной керамики, что важно с практической точки зрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицирование кислородно-ионного и протонного проводника Ba₂In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45} путем введения 30 мол. % гетерогенной добавки сложного оксида Ba₂InNbO₆ обеспечивает получение композитной керамики высокой плотности ($\sim 95\%$). Композиты сохраняют способность к диссоциативному внедрению молекул воды из газовой фазы и проявлению протонной проводимости в условиях высокого парциального давления паров воды. Величина общей электропроводности композита, обработанного на температуре 1430°C, относительно W-замещенного индата бария снижается незначительно и составляет $\sim 3.2 \times 10^{-4}$ Ом⁻¹ см⁻¹ при 500°C во влажной атмосфере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Эта работа была частично поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (Государственное задание № 4.2288.2017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang, G.B. and Smyth, D.M., Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 82, p. 161.
- Zhang, G.B. and Smyth, D.M., Protonic conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 82, p. 153.
- Fisher, C.A.J. and Islam, M.S., Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 118, p. 355.
- Fisher, W., Reck, G., and Schober, T., Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 116, p. 211.
- Schober, T., Friedrich, J., and Krug, F., Phase transformation in the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid atmospheres below 300°C, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 99, p. 9.
- Schober, T. and Friedrich, J., The oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: Thermogravimetry of proton uptake, *Solid State Ionics*, 1998, vol. 113–115, p. 369.
- Hashimoto, T., Inagaki, Y., Kishi, A., and Dokiya, M., Absorption and secession of H_2O and CO_2 on $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and their effects on crystal structure, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 128, p. 227.
- Martinez, J.-R., Mohn, C., Stolen, S., and Allan, N.L., $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$: Proton sites, disorder and vibrational properties, *J. Solid State Chem.*, 2007, vol. 180, p. 3388.
- Prasanna, T.R. and Novrotzky, A., Energetics of the oxygen vacancy order-disorder transition in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, *J. Mater. Res.*, 1993, vol. 8, № 7, p. 1484.
- Ta, T.Q., Tsuji, T., and Yamamura, Y., Thermal and electrical properties of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ substituted for In site by rare earth elements, *J. Alloys and Compounds*, 2006, vol. 408–412, p. 253.
- Yao, T., Uchimoto, Y., Kinuhata, M., Inagaki, T., and Yoshida, H., Crystal structure of Ga-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its oxide ion conductivity, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 189.
- Noirault, S., Quarez, E., Piffard, Y., and Joubert, O., Water incorporation into the $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Sc}^{3+}$ $0 \leq x < 0.5$ and $\text{M} = \text{Y}^{3+}$ $0 \leq x < 0.35$) system and protonic conduction, *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, p. 1157.
- Jayaraman, V., Magrez, A., Caldes, M., Joubert, O., Ganne, M., Piffard, Y., and Brohan, L., Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Part I: the oxygen-deficient $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{5+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 170, p. 17.
- Jayaraman, V., Magrez, A., Caldes, M., Joubert, O., Taulelle, F., Rodriguez-Carvajal, J., Piffard, Y., and Brohan, L., Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Part II: The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$], *Solid State Ionics*, 2004, vol. 170, p. 25.
- Hideshima, N. and Hashizume, K., Effect of partial substitution of In by Zr, Ti and Hf on protonic conductivity of $\text{BaInO}_{2.5}$, *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, p. 1659.
- Rolle, A., Vannier, R.N., Giridharan, N.V., and Abraham, F., Structural and electrochemical characterization of new oxide ion conductors for oxygen generation systems and fuel cells, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 2095.
- Rolle, A., Fafilek, G., and Vannier, R.N., Redox stability of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ -doped compounds, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 113.
- Shimura, T. and Yogo, T., Electrical properties of the tungsten-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 345.
- Уваров, Н.Ф., Пономарева, В.Г., Лаврова, Г.В. Композиционные твердые электролиты. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 7. С. 772. [Uvarov, N.F., Ponomareva, V.G., Lavrova, G.V., Composite Solid Electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 7, p. 722.]
- Medvedev, D., Maragou, V., Pikalova, E., Demin, A., and Tsiakaras, P., Novel composite solid state electrolytes on the base of BaCeO_3 and CeO_2 for intermediate temperature electrochemical devices, *J. Power Sources*, 2013, vol. 221, p. 217.
- Kochetova, N., Alyabysheva, I., and Animitsa, I., Composite proton-conducting electrolytes in the $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ system, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 306, p. 118.
- Алябышева, И.В., Кочетова, Н.А., Матвеев, Е.С., Балдина, Л.И., Анимица, И.Е. Стабилизация разупорядоченной структурной модификации индата бария методом гетерогенного допирования. *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 3. С. 412. [Alyabysheva, I.V., Kochetova, N.A., Matveev, E.S., Baldina, L.I., and Animitsa, I.E., Stabilizing a Disordered Structural Modification of Barium Indate by Means of Heterogenous Doping, *Bull. Rus. Acad. Scie.: Physics*, 2017, vol. 81, no. 3, p. 384.]
- Спесивцева, И.В. Структура и электрические свойства гетерофазной системы $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2011. № 6 (98). С. 21. [Spesivtseva I.V., Structure and electrical properties of heterophase systems $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$, *Альтернатив. Энергетика и Экология* (in Russian), 2011, no. 6 (98), p. 21.]
- Ting, V., Liu, Y., Withers, R.L., and Krausz, E., An electron diffraction and bond valence sum study of the space group symmetries and structures of the photocatalytic 1 : 1 ordered A_2InNbO_6 double perovskites ($\text{A} =$

- = Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, p. 979.
25. Yin, J., Zou, Z., and Ye, J., Photophysical and Photocatalytic Properties of $\text{MIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , and Ba), *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107 (1), p. 61.
26. Кочетова, Н.А., Алябышева, И.В., Матвеев, Е.С., Анимита, И.Е. Протонный транспорт в перовскитах Ba_2InMO_6 ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 6. С. 739. [Kochetova, N.A., Alyabysheva, I.V., Matveev, E.S., Animitsa, I.E. Proton Transport in Perovskites Ba_2InMO_6 ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 6, p. 658.]
27. West, A.P. *Химия твердого тела. Теория и приложения*, Ч. 2., М: Мир, 1988. С. 43–44. [West, A.R., *Solid State Chemistry and its applications* (in Russian), Part 2, Moscow: World, 1988, p. 43–44.]
28. Вечерский, С.И., Табачникова, С.Н., Антонов, Б.Д., Бирюков, В.А. Электропроводность оксидов $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. № 12. С. 1486. [Vecherskii, S.I., Tabatchikova, S.N., Antonov, B.D., and Biryukov, V.A., Electrical conductivity of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) oxides, *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 12, p. 1356.]
29. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. С. 199–200. [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: Siberian Branch of the RAS, 2008. p. 199–200.]