

УДК 541.6+544.1

## ВЛИЯНИЕ ДОНОРНОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ИОННЫЙ ( $O^{2-}$ , $H^+$ ) ТРАНСПОРТ В НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА<sup>1</sup>

© 2021 г. Н. А. Тарасова<sup>a, b</sup>, А. О. Галишева<sup>a, \*</sup>, И. Е. Анимитца<sup>a, b, \*\*</sup>, А. А. Дмитриева<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: a.o.galisheva@urfu.ru

\*\*e-mail: Irina.Animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 29.11.2020 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

В работе проведен анализ влияния донорного допирования  $Nb^{5+} \rightarrow In^{3+}$  на транспортные свойства сложного оксида  $BaLaInO_4$ , характеризующегося структурой Раддлесдена–Поппера. Установлено, что полученные фазы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонного переноса. Показано, что донорное допирование  $BaLaInO_4$  приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости.

**Ключевые слова:** водородная энергетика, структура Раддлесдена–Поппера, кислород-ионная проводимость, протонная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857021080119

### ВВЕДЕНИЕ

Новый структурный тип, производный от структуры перовскита, был впервые описан С.Н. Раддлесденом и П. Поппером в 1957 г. [1]. Эта слоистая структура может быть выражена общей формулой  $AX(A'VBX_3)_n$ , где А, А' и В – катионы, X – анион, а n – количество слоев октаэдров в перовскитном блоке  $[A/A'VBX_3]$ , разделенных слоями  $[A/AX]$ . В однослойных фазах Раддлесдена–Поппера  $AA'VBX_4$  ( $n = 1$ ) катионы А и А' занимают одну кристаллографическую позицию в блочном слое и имеют координационное число к. ч. = 9. В случае, когда А и А' один и тот же катион, общая формула может быть записана как  $A_2VBX_4$ , и такие соединения относятся к структуре типа  $K_2NiF_4$  [2]. Катионы В расположены в анионных октаэдрах  $[VBX_6]$  (к. ч. = 6).

Соединения, обладающие структурой Раддлесдена–Поппера, характеризуются различными физическими свойствами в зависимости от природы входящих в их состав элементов. Такие соединения могут быть использованы в качестве сверхпроводников [3, 4], магнитных [5, 6] и электродных материалов [7–11]. В последние десяти-

летия значительно увеличилось количество исследований, посвященных изучению материалов, пригодных для использования в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в связи с необходимостью создания эффективных и экологически чистых источников энергии [12–18]. В качестве электролитических материалов могут использоваться кислород-ионные и протонные проводники [19]. Использование протонных проводников в ТОТЭ по сравнению с кислород-ионными проводниками имеет ряд преимуществ, таких как снижение рабочих температуры и повышение эффективности ТОТЭ [16, 17, 19–21]. Поэтому поиск и исследование новых высокопроводящих протонных проводников является одной из важных задач химического материаловедения.

Одним из перспективных представителей семейства однослойных блочно-слоевых структур  $AA'VBX_4$  является состав  $BaLaInO_4$ . Уникальная возможность катионов  $In^{3+}$  адаптировать разные координационные числа позволяет реализовать In-содержащим сложным оксидам различные кристаллические структуры. Например, известны ионные проводники со структурой перовскита и браунмиллерита на основе Ва-допированного  $LaInO_3$  [22–24] и  $Ba_2In_2O_5$  [25–31] соответственно.

<sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черногоровка, 30.11–07.12.2020.

Возможность протонного транспорта в  $BaLaInO_4$  и соединениях на его основе была описана нами ранее [32–35]. Доказано, что допирование катионных подрешеток в  $BaLaInO_4$  приводит к значительному (до  $\sim 1.5$  порядка) увеличению значений протонной проводимости. Однако фундаментальные закономерности переноса протона, в том числе влияние природы допанта на величину протонной проводимости, в блочно-слоевых структурах еще не установлены.

В настоящей работе изучено влияние допирования ионами  $Nb^{5+}$  подрешетки индия на транспортные свойства сложного оксида  $BaLaInO_4$ , характеризующегося структурой Раддлесдена–Поппера. Исследованы температурные и концентрационные зависимости общей проводимости в различных условиях влажности атмосферы и парциального давления кислорода. Проведена дифференциация общей проводимости на вклады – кислород-ионный и протонный, рассчитана подвижность протонов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных  $BaCO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры ( $800$ – $1300^\circ C$ ) и многократных перетирианиях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Для предотвращения возможного испарения компонентов в ходе высокотемпературного отжига синтез проводили в закрытых тиглях, в засыпках из порошков синтезируемых веществ. Температура первого отжига составляла  $800^\circ C$ , что обеспечивало начало синтеза до разложения карбоната бария и связывание бария в промежуточные фазы. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Advance D8 в  $CuK_\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале  $2\theta = 20^\circ$ – $80^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$  и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы FullProf Suite.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ), и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия МС), в интервале температур  $25$ – $1000^\circ C$  и скоростью нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ . Перед измерениями образцы подвергали термической обработке во влажной атмосфере ( $p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$  атм) путем медленного охлаждения от  $1000$  до  $200^\circ C$  со

скоростью  $1^\circ/\text{мин}$  с целью получения гидратированных форм образцов.

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия  $KBr$  ( $p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$  атм). Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора  $P_2O_5$  ( $p_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа  $CO_2$  из воздуха, для влажной атмосферы – с помощью 20%-ного раствора  $NaOH$ , для сухой – с использованием реактива “Аскарит”. Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

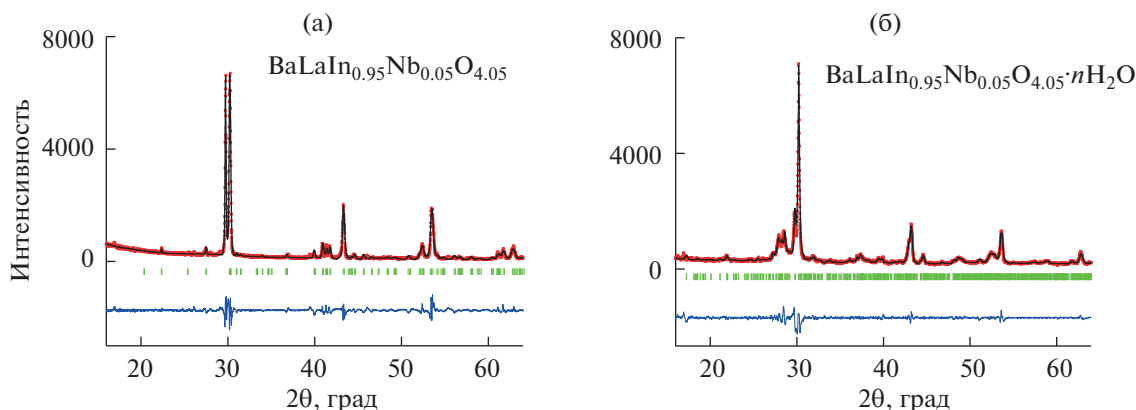
Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре  $1350^\circ C$  в течение 24 ч. Плотность образцов составляла  $\sim 90$ – $93\%$ . Припекание платиновых электродов проводили при температуре  $900^\circ C$  в течение 3 ч.

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц–1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Elns Z-1000P. Также проводились измерения электропроводности при варьировании парциального давления кислорода  $p_{O_2}$  в газовой фазе. Контроль  $p_{O_2}$  осуществлялся электрохимическим методом. Использовались кислородные насос и датчик из керамики Y-стабилизированного  $ZrO_2$ . Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с  $T$ ,  $p_{H_2O}$ ,  $p_{O_2}$ . Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа для соединения  $BaLaInO_4$  и допированных составов на его основе  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$  ( $x = 0.05, 0.10$ ) показали, что образцы являются однофазными и характеризуются орторомбической симметрией (пространственная группа  $Pbca$ ). В качестве примера обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа на рис. 1 представлены результаты для (а) безводного  $BaLaIn_{0.95}Nb_{0.05}O_{4.05}$  и (б) гидратированного  $BaLaIn_{0.95}Nb_{0.05}O_{4.05} \cdot nH_2O$  образцов.

Полученные для  $BaLaInO_4$  значения параметров решетки хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [36]. Введение ионов  $Nb^{5+}$  в  $In^{3+}$ -подрешетку приводит к изменению объема



**Рис. 1.** Рентгенограммы безводного образца  $\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4.05}$  (а) и гидратированного образца  $\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4.05}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (б), показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

элементарной ячейки по сравнению с недопированным  $\text{BaLaInO}_4$  (табл. 1). Несмотря на введение в In-подрешетку ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$ ) иона с меньшим ионным радиусом ( $r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$ ), объем элементарной ячейки увеличивается [37]. Такое изменение обусловлено увеличением параметров  $a$  и  $b$ ; параметр  $c$  уменьшается при введении допанта. Данное увеличение параметров может быть объяснено образованием междоузельного кислорода в блоке  $[\text{La}-\text{O}]$ , которое сопровождается расширением междоузельного пространства в плоскости ( $ab$ ). Это вызывает увеличение параметров  $a$  и  $b$  [33, 38, 39] и, в итоге, увеличение объема элементарной ячейки.

Гидратация образцов приводила к изменению их симметрии с орторомбической ( $Pbca$ ) на моноклинную ( $P2/m$ ). Как и в случае безводных образцов, введение допанта приводило к увеличению объема элементарной ячейки (табл. 2).

Для определения возможности диссоциативного поглощения воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов  $\text{BaLaInO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4.05}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  были проведены термические и масс-спектрометрические исследования. По убыли массы гидратированных составов была определена степень гидратации. Для удобства сравнения данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу сложного оксида (рис. 2). Совместно с ТГ-кривыми представлены результаты масс-спектрометрии для состава  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4.05}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале  $200\text{--}700^\circ\text{C}$ , что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом  $\text{H}_2\text{O}$ . Выделения других возможных летучих веществ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) не было обнаружено. Наличие нескольких сигналов на кривой ионного тока ( $\text{H}_2\text{O}$ ) было обусловлено наличием в структуре

**Таблица 1.** Параметры ячейки и объем ячейки безводных образцов

Образец	$a$ , $\text{Å}$	$b$ , $\text{Å}$	$c$ , $\text{Å}$	Объем ячейки, $\text{Å}^3$
$\text{BaLaInO}_4$	12.932(3)	5.906(1)	5.894(2)	450.19(5)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4.05}$	12.956(6)	5.918(0)	5.886(3)	451.34(5)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.10}$	12.961(8)	5.938(5)	5.878(5)	452.70(9)

**Таблица 2.** Параметры ячейки и объем ячейки гидратированных образцов

Образец	$a$ , $\text{Å}$	$b$ , $\text{Å}$	$c$ , $\text{Å}$	$\beta$ , град	Объем ячейки, $\text{Å}^3$
$\text{BaLaInO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1 335(9)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4.05}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.684(2)	14.716(0)	7.176(0)	92.85(2)	1 337(8)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.685(1)	14.722(3)	7.181(6)	92.89(8)	1 339(4)

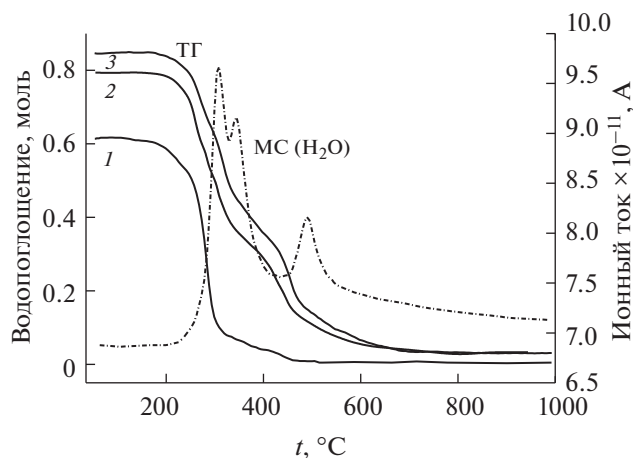


Рис. 2. Данные термогравиметрии для образцов  $BaLaInO_4 \cdot nH_2O$  (1),  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.05}O_{4.05} \cdot nH_2O$  (2) и  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.1} \cdot nH_2O$  (3), а также данные масс-спектрометрии для образца  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.05}O_{4.05} \cdot nH_2O$ .

гидратированных образцов энергетически неэквивалентных гидроксо-групп, характеризующихся различным кристаллографическим положением и различной степенью участия в водородных связях. Подробный анализ был выполнен ранее [40] на примере образца  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.10}$ . Введение допанта приводит к росту степени гидратации, что может быть обусловлено увеличением параметров  $a$  и  $b$  при введении допанта и увеличением межслоевого пространства (т.е., увеличением размеров солевого блока).

Таким образом, исследуемые в работе допированные образцы, как и недопированный  $BaLaInO_4$ , способны к поглощению воды из газовой фазы, несмотря на отсутствие в их структуре вакансий кислорода.

Поскольку было установлено, что исследуемые составы способны к диссоциативному поглощению воды, и, как следствие, для них может быть реализована протонная проводимость, то изучение электрических свойств проводилось в атмосферах с контролируемой влажностью.

На рис. 3 приведены типичные годографы импеданса для состава  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.05}O_{4.05}$  в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона при температуре  $520^\circ C$ . Годографы состояли из нескольких компонент, отвечающих объемному ( $C_{об} \sim 10^{-11}$  Ф/см) и зернограничному ( $C_{гз} \sim 10^{-9}$  Ф/см) сопротивлению образца. Для расчетов удельной проводимости использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции высокочастотной полуокружности ( $C_{об} \sim 10^{-11}$  Ф/см) на ось абсцисс (обработка Zview).

Температурные зависимости общей электропроводности для твердых растворов  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ , полученные в сухой атмосфере, представлены на

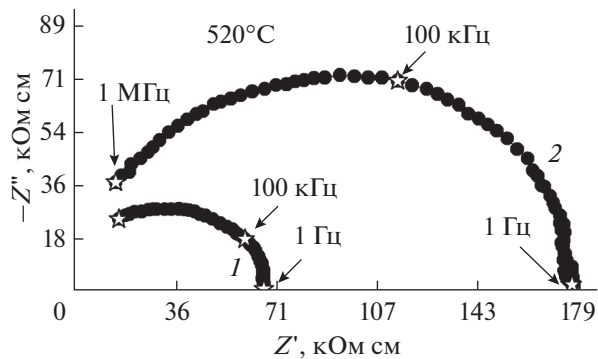
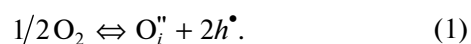


Рис. 3. Годограф импеданса для образца  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.05}O_{4.05}$  в атмосфере сухого воздуха (1) и сухого аргона (2) при  $520^\circ C$ .

рис. 4а. Как видно, значения проводимости для допированных образцов выше на  $\sim 1.5$  порядка величины по сравнению со значениями для недопированного  $BaLaInO_4$ .

На рис. 4б представлены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере при температуре  $620^\circ C$ . Как видно, при значениях  $p_{O_2}$  выше  $10^{-4}$  атм, кривые проводимости имеют положительный наклон, что подтверждает вклад дырочной проводимости. Хорошее соответствие значений проводимости из области плато ( $10^{-18}$ – $10^{-5}$  атм), где доминирует ионная проводимость, со значениями, полученными в атмосфере сухого аргона (красные символы на рис. 4б), позволяет говорить о том, что значения, полученные в сухом азоте, соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости.

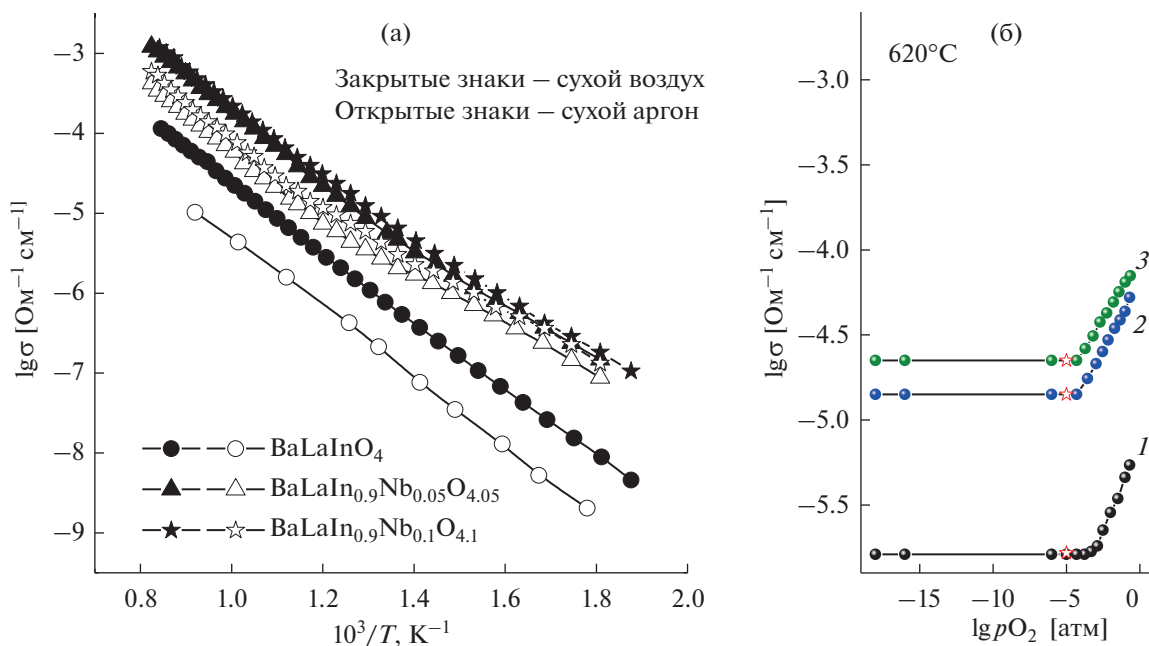
При высоких температурах, значение электропроводности, полученные в атмосфере сухого аргона, были ниже значений, полученных в атмосфере сухого воздуха для всех образцов (рис. 4а), что подтверждает смешанный ионно-электронный характер проводимости:



Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$  представлены на рис. 5. Как видно, введение  $Nb^{5+}$  приводит к значительному росту кислород-ионной проводимости.

Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности для твердого раствора  $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ , полученных в атмосфере влажного воздуха (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки) представлено на рис. 6.

В температурной области появления протонных носителей заряда (ниже  $500^\circ C$ ), значения проводимости, полученные в атмосфере влажно-



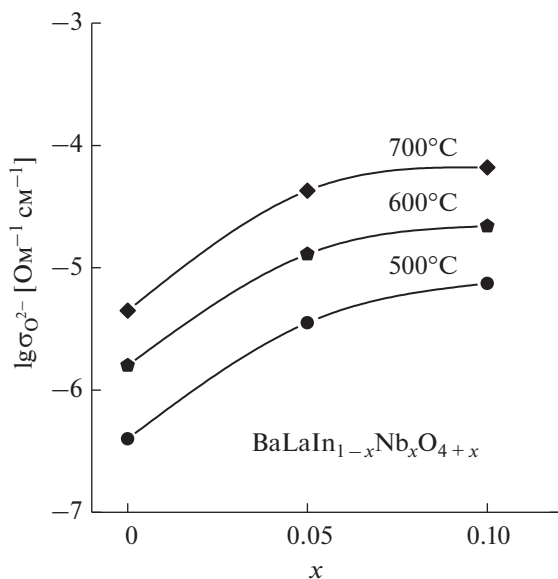
**Рис. 4.** Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора  $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$  в атмосфере сухого воздуха (закрытые знаки) и сухого аргона (открытые знаки) (а), а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере при температуре  $620^\circ\text{C}$  для образцов  $x = 0$  (1),  $x = 0.05$  (2),  $x = 0.1$  (3) (б).

го аргона, сравнимы со значениями, полученными в атмосфере влажного воздуха (рис. 6), т.е., не зависят от  $p\text{O}_2$ , что подтверждает ионный характер проводимости. Увеличение электропроводности в атмосфере влажного аргона, по сравнению с сухим аргоном (рис. 7) подтверждает наличие протонного вклада во влажных атмосферах.

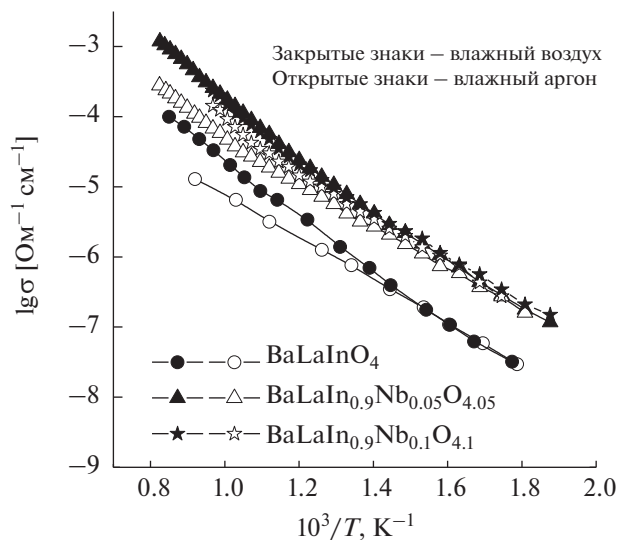
Протонная проводимость была рассчитана как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона:

$$\sigma_{\text{H}} = \sigma_{\text{вл. Ar}} - \sigma_{\text{сух. Ar}}, \quad (2)$$

а ее температурные зависимости показаны на рис. 8.



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости, полученные в атмосфере сухого азота, для твердого раствора  $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ .



**Рис. 6.** Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора  $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$  в атмосфере влажного воздуха (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки).

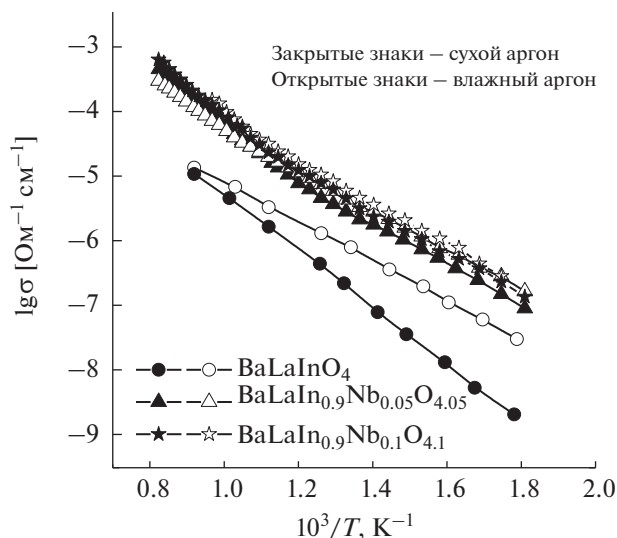


Рис. 7. Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора BaLaIn<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4+x</sub> в атмосфере сухого аргона (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки).

Анализируя концентрационные зависимости протонной проводимости (рис. 9) для твердого раствора BaLaIn<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4+x</sub>, видно, что при температурах выше 400°C допирование приводит к росту протонной проводимости, а при температурах ниже 400°C протонная проводимость увеличивается с увеличением концентрации допанта до x = 0.05, а затем уменьшается. Этот максимум хорошо коррелирует с минимумом на кривой концентрационной зависимости энергии активации E<sub>a</sub>, рассчитанной для температурного интервала 350–500°C. Значения E<sub>a</sub> для наиболее проводящего образца (x = 0.05) составляет ~0.55 эВ, что характерно для протонного транспорта. Для объяснения изменения протонной проводимости при допировании была рассчитана подвижность протонов μ<sub>H</sub> как:

$$\mu_H = \sigma_H / Ze c_H, \quad (3)$$

где σ<sub>H</sub> – протонная проводимость, Ze – заряд (Z = 1), c<sub>H</sub> – объемная концентрация протонов. Концентрация протонов c<sub>H</sub> рассчитывалась как:

$$c_{H^+} = \frac{2n}{V_{яч}}, \quad (4)$$

где n – степень гидратации, 2n – количество атомов водорода в элементарной ячейке кристаллической решетки, V<sub>яч</sub> – объем элементарной ячейки (см<sup>3</sup>).

Как видно, температурные и концентрационные зависимости подвижности протонов (рис. 10 и 11) характеризуются теми же тенденциями, что и температурные и концентрационные зависимости протонной проводимости (рис. 8 и 9). Очевидно,

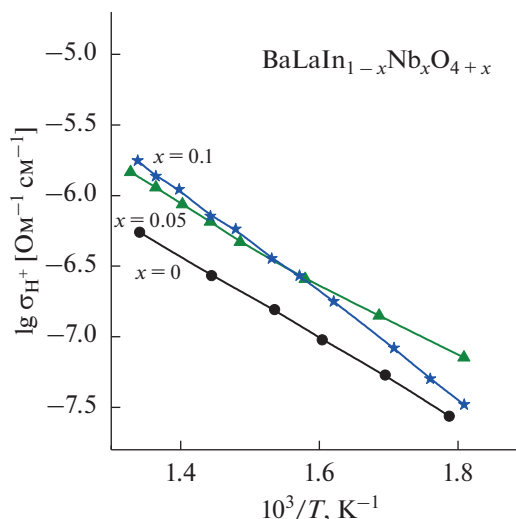
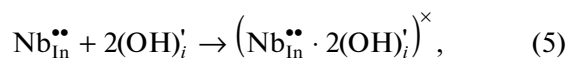


Рис. 8. Температурные зависимости протонной проводимости для твердого раствора BaLaIn<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4+x</sub>.

что, как и кислородно-ионный транспорт, протонный транспорт зависит от двух факторов: изменения концентрации носителей заряда и изменения их подвижности при допировании. Согласно термогравиметрическим исследованиям, увеличение концентрации допанта для BaLaIn<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4+x</sub> приводит к увеличению степени гидратации, т.е., к увеличению концентрации протонов. В то же время взаимодействие дефектов может приводить к образованию ассоциатов:



и, соответственно, уменьшению подвижности протонов. При этом данный процесс проявляется

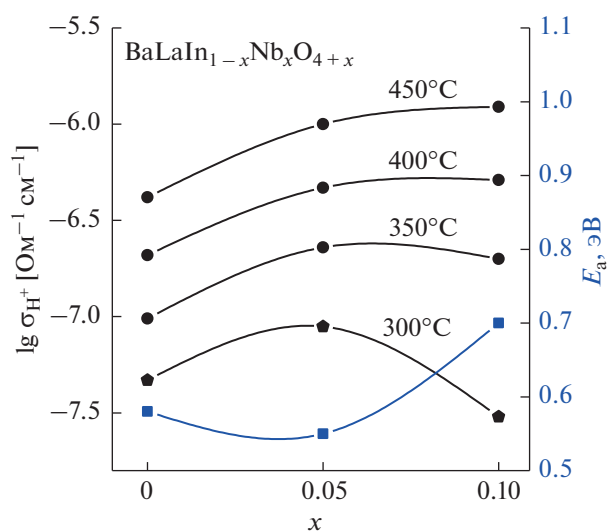


Рис. 9. Концентрационные зависимости протонной проводимости (●) и энергии активации (■) для твердого раствора BaLaIn<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4+x</sub>.



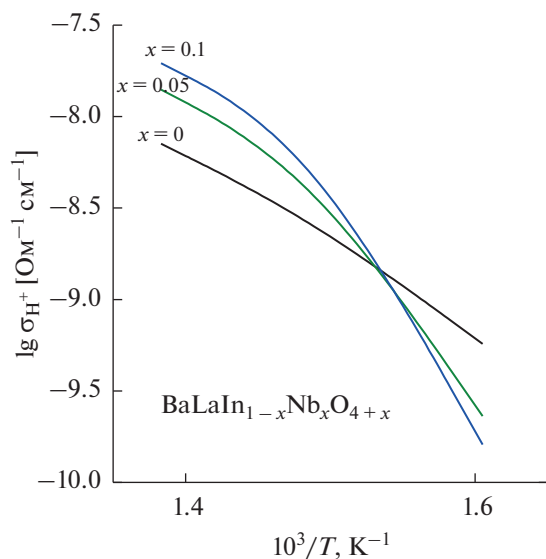


Рис. 10. Температурные зависимости подвижности протонов для твердого раствора  $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ .

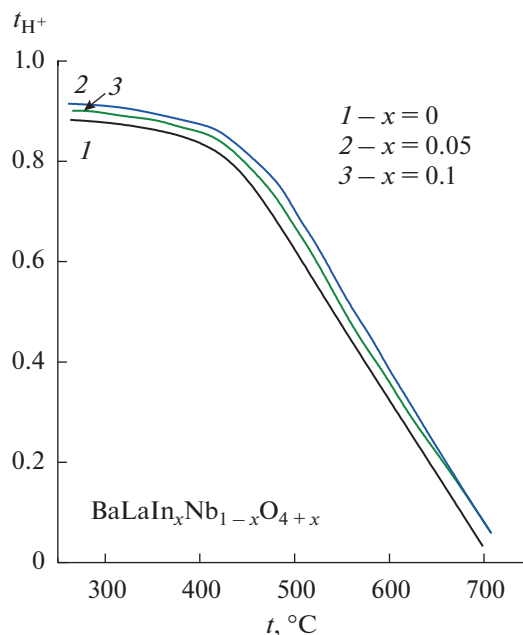


Рис. 12. Температурные зависимости чисел переноса протонов для твердого раствора  $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ .

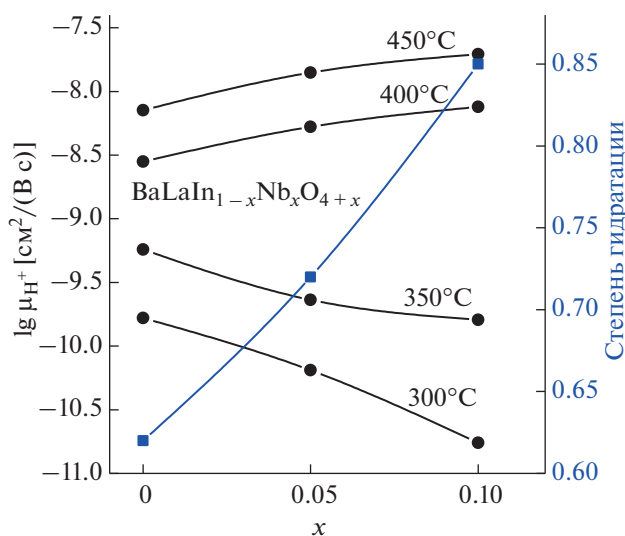


Рис. 11. Концентрационные зависимости подвижности протонов (●) и степени гидратации (■) для твердого раствора  $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ .

в большей степени в низких температурах, что хорошо демонстрируют зависимости для Nb-замещенных образцов. Числа переноса протонов были рассчитаны по формуле:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{\sigma_{\text{H}^+}}{\sigma_{\text{общ}}}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{\text{общ}}$  — значения проводимости из зависимостей  $\sigma-1/T$  в атмосфере влажного воздуха, и их зависимость от температуры представлена на рис. 12. Как видно, числа переноса протонов уве-

личиваются с понижением температуры, и все исследуемые образцы являются преимущественно протонными проводниками при  $T < 450^\circ\text{C}$ .

Таким образом, было установлено, что донорное допирование  $\text{BaLaInO}_4$  по подрешетке индия приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  как недопированный, так и допированные образцы являются протонными проводниками с долей протонного переноса  $\sim 90\%$ , при этом наибольшими значениями протонной проводимости характеризуется образец  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4.05}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом твердофазного синтеза получены составы  $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено, что данные образцы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонного переноса. Установлено, что донорное допирование подрешетки индия приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  как недопированный, так и допированные образцы являются протонными проводниками с долей протонного переноса  $\sim 90\%$ .

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruddlesden, S.N. and Popper, P., New compounds of the  $K_2NiF_4$  type, *Acta Crystallogr.*, 1957, vol. 10, p. 538.
2. Beznosikov, B.V. and Aleksandrov, K.S., Perovskite-Like Crystals of the Ruddlesden–Popper Series, *Crystallogr. Report.*, 2000, vol. 45, p. 792.
3. Le Page, Y., Structural properties of  $Ba_2RCu_3O_7$  high- $T_c$  superconductors, *Phys. Rev. B.*, 1987, vol. 36, p. 3517.
4. Cheong, S.-W., Thompson, J.D., and Fisk, Z., Properties of  $La_2CuO_4$  and related compounds, *Physica C.*, 1989, vol. 158, p. 109.
5. Moritomo, Y., Tomioka, Y., Asamitsu, A., and Tokura, Y., Magnetic and electronic properties in hole-doped manganese oxides with layered structures:  $La_{1-x}Sr_xMnO_4$ , *Phys. Rev. B.*, 1995, vol. 51, p. 3297.
6. Hector, A.L., Knee, C.S., MacDonald, A.I., Price, D.J., and Weller, M.T., An unusual magnetic structure in  $Sr_2FeO_3F$  and magnetic structures of  $K_2NiF_4$ -type iron(III) oxides and oxide halides, including the cobalt substituted series  $Sr_2Fe_{1-x}Co_xO_3Cl$ , *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, p. 3093.
7. Sayers, R., Liu, J., Rustumji, B., and Skinner, S.J., Novel  $K_2NiF_4$ -Type Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Compatibility with Electrolytes in the Intermediate Temperature Range, *Fuel Cell*, 2008, vol. 8, p. 338.
8. Montenegro-Hernandez, A., Vega-Castillo, J., Moggi, L., and Caneiro, A., Thermal stability of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 15704.
9. Grimaud, A., Mauvy, F., Bassat, J.M., Fourcade, S., Marrony, M., and Grenier, J.C., Hydration and transport properties of the  $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  compounds as  $H^+$ -SOFC cathodes, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 16017.
10. Vibhu, V., Rougier, A., Nicollet, C., Flura, A., Fourcade, S., Penin, N., Grenier, J.C., and Bassat, J.M.,  $Pr_4Ni_3O_{10+\delta}$ : A new promising oxygen electrode material for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2016, vol. 317, p. 184.
11. Yattoo, M.A., Du, Z., Zhao, H., Aguadero, A., and Skinner, S.J.,  $La_2Pr_2Ni_3O_{10\pm\delta}$  Ruddlesden–Popper phase as potential intermediate temperature-solid oxide fuel cell cathodes, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 320, p. 148.
12. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., and Balani, K., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141.
13. Kan, W.H., Samson, A.J., and Thangadurai, V., Trends in electrode development for next generation solid oxide fuel cells, *J. Mater. Chem. A.*, 2016, vol. 4, p. 17913.
14. Yesid Gómez, S. and Hotza, D., Current developments in reversible solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2016, vol. 61, p. 155.
15. da Silva, F.S. and de Souza, T.M., Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 26020.
16. Zhang, Y., Knibbe, R., Sunarso, J., Zhong, Y., Zhou, W., Shao, Z., and Zhu, Z., Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below  $500^\circ C$ , *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, p. 1700132.
17. Medvedev, D.A., Lyagaeva, J.G., Gorbova, E.V., Demin, A.K., and Tsiakaras, P., Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes, *Progress in Mater. Sci.*, 2016, vol. 75, p. 38.
18. Danilov, N., Lyagaeva, J., Vdovin, G., and Medvedev, D., Multifactor performance analysis of reversible solid oxide cells based on proton-conducting electrolytes, *Appl. Energy*, 2019, vol. 237, p. 924.
19. Tarancon, A., Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature, *Energies*, 2009, vol. 2, p. 1130.
20. Kochetova, N., Animitsa, I., and Medvedev, D., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 73222.
21. Wachsman, E.D. and Lee, K.T., Lowering the temperature of solid oxide fuel cells, *Science*, 2011, vol. 334, p. 935.
22. Sood, K., Singh, K., and Pandey, O.P., Co-existence of cubic and orthorhombic phases in Ba-doped  $LaInO_3$  and their effect on conductivity, *Physica B.*, 2015, vol. 456, p. 250.
23. Byeon, D.-S., Jeong, S.-M., Hwang, K.-J., Yoon, M.-Y., Hwang, H.-J., Kim, S., and Lee, H.-L., Oxide ion diffusion in Ba-doped  $LaInO_3$  perovskite: A molecular dynamics study, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 282.
24. Hwang, K.-J., Hwang, H.-J., Lee, M.-H., Jeong, S.-M., and Shin, T.-H., The Effect of Co-Doping at the A-Site on the Structure and Oxide Ion Conductivity in  $(Ba_{0.5-x}Sr_x)La_{0.5}InO_{3-\delta}$ : A Molecular Dynamics Study, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 3739.
25. Schober, T., Friedrich, J., and Krug, F., Phase transformation in the oxygen and proton conductor  $Ba_2In_2O_5$  in humid atmospheres below  $300^\circ C$ , *Solid State Ionics*, 1997, vol. 99, p. 9.
26. Fisher, C.A.J. and Islam, M.S., Detect, protons and conductivity in brounmillerite-structured  $Ba_2In_2O_5$ , *Solid State Ionics*, 1999, vol. 118, p. 355.
27. Kakinuma, K., Yamamura, H., and Haneda, H., Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid-solution system,  $(Ba_{1-x-y}Sr_xLa_y)_2In_2O_{5+y}$ , *Solid State Ionics*, 2002, vol. 154, p. 571.
28. Ta, T.Q., Tsuji, T., and Yamamura, Y., Thermal and electrical properties of  $Ba_2In_2O_5$  substituted for In site by rare earth elements, *J. Alloys Compd.*, 2006, vol. 408, p. 253.
29. Jarry, A., Quarez, E., and Kravchyk, K., Rare earth effect on conductivity and stability properties of doped barium indates as potential proton-conducting fuel cell electrolytes, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 216, p. 11.
30. Tarasova, N. and Animitsa, I., The influence of anionic heterovalent doping on transport properties and chemical stability of F-, Cl-doped brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$ , *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 739, p. 353.



31. Tarasova, N. and Animitsa, I., Anionic doping ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ) as the method for improving transport properties of proton-conducting perovskites based on  $Ba_2CaNbO_{5.5}$ , *Solid State Ionics*, 2018, vol. 317, p. 21.
32. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and Conduction of Protons in Ca, Sr, Ba-Doped  $BaLaInO_4$  with Ruddlesden-Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1668.
33. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Pryakhina, V., Protonic transport in the new phases  $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_{4.05}$  ( $M = Ti, Zr$ ) with Ruddlesden-Popper structure, *Solid State Sciences*, 2020, vol. 101, p. 106121.
34. Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Electrical properties of new protonic conductors  $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$  with Ruddlesden-Popper structure, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1497.
35. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of  $BaLaInO_4$  through Ti doping, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 5075.
36. Корона, Д.В., Обрубова, А.В., Козлюк, А.О., Анимица, И.Е. Гидратация и протонный транспорт в фазах со слоистой структурой  $BaCa_xLa_{1-x}InO_{4-0.5x}$  ( $x = 0.1$  и  $0.2$ ). *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. С. 1439. [Korona, D.V., Obrubova, A.V., Kozlyuk, A.O., and Animitsa, I.E., Hydration and proton transport in  $BaCa_xLa_{1-x}InO_{4-0.5x}$  ( $x = 0.1$  and  $0.2$ ) phases with layered structure, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, p. 1727.]
37. Titov, Yu.A., Belyavina, N.M., and Markiv, V.Ya., Synthesis and crystal structure of  $BaLaInO_4$  and  $SrLnInO_4$  ( $Ln = La, Pr$ ), *Reports National Academy Sci. Ukraine*, 2009, vol. 10, p. 160.
38. Troncoso, L., Alonso, J.A., Fernández-Díaz, M.T., and Aguadero, A., Introduction of interstitial oxygen atoms in the layered perovskite  $LaSrIn_{1-x}B_xO_{4+\delta}$  system ( $B = Zr, Ti$ ), *Solid State Ionics*, 2015, vol. 82, p. 282.
39. Troncoso, L., Arce, M.D., Fernández-Díaz, M.T., Moggi, L.V., and Alonso, J.A., Water insertion and combined interstitial-vacancy oxygen conduction in the layered perovskites  $La_{1.2}Sr_{0.8-x}Ba_xInO_{4+\delta}$ , *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 6087.
40. Тарасова, Н.А., Галишева, А.О., Анимица, И.Е., Корона, Д.В. Гидратация и состояние кислородо-водородных групп в сложном оксиде  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.1}$  со структурой Раддлесдена-Поппера. *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. С. 590. [Tarasova, N.A., Galisheva, A.O., Animitsa, I.E., and Korona, D.V., Hydration and the State of Oxygen-Hydrogen Groups in the Complex Oxide  $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.1}$  with the Ruddlesden-Popper Structure, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, vol. 94, p. 818.]