

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $Ba_4In_{2+2x}Zr_{2-2x}O_{11-x}$

© 2019 г. Н. А. Тарасова*, А. О. Галишева, И. Е. Анимица

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2019 г.

После доработки 13 февраля 2019 г.

Принято к печати 14 февраля 2019 г.

Впервые получен хлорзамещенный перовскит $Ba_{3.95}In_2Zr_{2}O_{10.9}Cl_{0.1}$ и рентгено-графически подтверждена его однофазность. Установлено, что полученный перовскит имеет кубическую структуру и является протонным проводником при $T < 650^\circ\text{C}$ и $p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 10^{-2}$ атм. Показано, что допирование хлором позволяет повысить кислородно-ионную и протонную проводимость.

Ключевые слова: перовскит, браунмиллерит, анионное допирование, ионная проводимость

DOI: 10.1134/S0044460X19080195

Для осуществления перехода к высокоэкологичной и экономически выгодной водородной энергетике большое значение имеют работы по разработке высокоэффективных источников энергии, таких как топливные элементы [1, 2]. Данные электрохимические устройства позволяют напрямую преобразовывать энергию химической реакции в электрическую, поэтому имеют высокий коэффициент полезного действия и являются экологически безопасными. Использование материалов на основе сложных оксидов с электролитической протонной проводимостью в качестве компонентов топливных элементов позволяет еще более повысить КПД и снизить стоимость устройств [3].

Большинство известных высокотемпературных протонных проводников – это сложные оксиды со структурой перовскита $ABO_{3-\delta}$ или производной от нее. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием вакансий кислорода, которые могут быть заданы введением акцепторного допанта, либо могут являться собственными структурными дефектами. Однако лучшие высокотемпературные протонные проводники – допированные цераты щелочно-

земельных металлов – могут содержать не более 10% вакансий кислорода [4], поэтому концентрации протонов в таких системах невысоки.

Другой класс высокотемпературных протонных проводников – это перовскиты с собственным кислородным дефицитом, такие вакансии кислорода следует рассматривать как незанятые кристаллографические позиции. Максимальный кислородный дефицит реализуется для состава $ABO_{2.5} \equiv A_2B_2O_5$. Широко изученным протонным проводником, отвечающим данной формуле, является индат бария $Ba_2In_2O_5$, характеризующийся структурой браунмиллерита (производной от перовскита), в которой происходит чередование тетраэдров $[InO_4]$ и октаэдров $[InO_6]$, а вакансии кислорода при температурах ниже $\sim 925^\circ\text{C}$ упорядочены вдоль кристаллографического направления [101]. Выше указанной температуры происходит разупорядочение вакансий кислорода, в результате чего орторомбическая симметрия изменяется на тетрагональную. Данная симметрия сохраняется до 1075°C , после чего индат бария становится кубическим [5]. Вследствие упорядочения вакансий в орторомбической структуре высокие значения

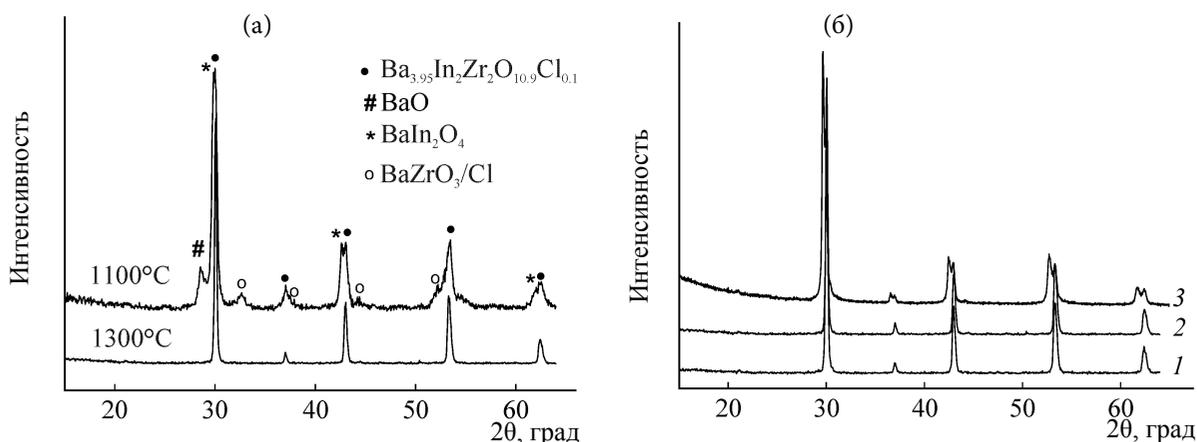


Рис. 1. Рентгенограммы образцов (а) $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ после отжига при 1100 и 1300°C и (б) $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (1), $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (2), $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3).

электропроводности для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ не достигаются [6–8]. Поэтому на протяжении последних десятилетий было предпринято множество попыток стабилизации высокотемпературной модификации при более низких температурах путем катионного допирования Ba^{2+} - [9–15] и In^{3+} -подрешеток [16–23] ионами различного радиуса и валентности. Одним из примеров подобного замещения является твердый раствор $\text{Ba}_4\text{In}_{2+2x}\text{Zr}_{2-2x}\text{O}_{11-x}$. Протонный проводник состава $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ba}_4\text{In}_{2+2x}\text{Zr}_{2-2x}\text{O}_{11-x}$, $x = 0$), в кубической структуре которого половина атомов индия замещена атомами циркония, и вакансии кислорода расположены статистически, характеризовался максимальными значениями проводимости в системе $\text{Ba}_4\text{In}_{2+2x}\text{Zr}_{2-2x}\text{O}_{11-x}$ [24].

Наряду с замещением катионных подрешеток, новым перспективным методом является анионное допирование. Так, было установлено, что вве-

дение галогенид-ионов в анионную подрешетку кислород-дефицитных сложных оксидов со структурой браунмиллерита позволяет повысить кислородно-ионную и протонную проводимость [25].

В настоящей работе впервые получен хлорзамещенный перовскит $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$, а также выполнено исследование его структуры и электрических свойств в сопоставлении с хлорзамещенным браунмиллеритом $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ [25].

Хлорзамещенный перовскит $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ был получен методом твердофазного синтеза. Контроль фазового состава на промежуточных стадиях синтеза осуществлялся с помощью метода рентгеновской дифракции. Рентгенограммы порошков, полученные после отжигов при температурах ниже 1100°C, содержали большое количество фаз. На дифрактограммах присутствовали сигналы, соответствующие исходным соедине-

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки исследуемых образцов

Состав	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [25]	6.094(1)	16.740(0)	5.959(0)	607.90
$\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ [25]	6.084(3)	16.776(4)	5.959(0)	608.21
$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [24]	4.204(3)	4.204(3)	4.204(3)	74.30
$\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$	4.205(6)	4.205(6)	4.205(6)	74.35
$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.245(1)	4.245(1)	4.190(3)	75.50
$\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.247(2)	4.247(2)	4.196(0)	75.68

ниям. Формирование сложнооксидных фаз в значимых количествах происходило при температуре выше 1100°C. Присутствие целевой фазы без каких-либо примесей фиксировалось при 1300°C (рис. 1а).

Состав $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ изоструктурен матричной фазе $\text{Ba}_4\text{In}_4\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и характеризуется структурой одинарного перовскита (кубическая симметрия, пространственная группа $Pm\bar{3}m$, рис. 1б). Как для допированного, так и для недопированного составов, гидратация приводит к изменению симметрии с кубической на тетрагональную (пространственная группа $P4_2/n$). Гидролизного разложения исследуемых фаз зафиксировано не было (рис. 1б).

Как видно из полученных данных (табл. 1), введение в кислородную подрешетку иона с большим радиусом (Cl^-) приводит к незначительному увеличению объема элементарной ячейки ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$ [26]). Увеличение объема элементарной ячейки при сохранении типа кристаллической структуры наблюдалось при введении хлорид-ионов в кислородную подрешетку индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (пространственная группа $Ibm2$) [25], т. е. для хлорзамещенного состава на основе одинарного перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, как и для хлорзамещенного состава на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, сохраняется структура исходной матрицы; введение хлорид-иона не приводит изменению пространственной группы, а влияет только на объем элементарной ячейки.

Морфология поверхности порошка $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ была изучена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Полученный образец состоит из зерен неправильной формы с размерами ~1–10 мкм, межзеренная область чистая. Для определения химического состава и распределения элементов были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца. Цветовая шкала соответствовала содержанию элемента в данной точке поверхности в ат%. Наблюдалось равномерное распределение элементов по зерну.

Анализ химического состава проводился как по точкам для порошкового материала (табл. 2), так и на сколе таблетированного образца с использо-

Таблица 2. Данные локального энергодисперсионного микроанализа для образца $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$

№	Найдено, ат%		
	Zr	In	Ba
1	25.81	25.25	48.94
2	26.93	20.27	52.80
3	28.18	24.48	47.34
4	24.55	25.11	50.34
5	22.47	23.03	54.50
6	24.17	23.11	52.72
7	26.42	22.44	51.14
8	25.45	24.77	49.78
9	25.48	23.66	50.86
10	25.19	23.84	50.97
11	25.76	25.45	48.79
Среднее значение, ат%	24.49	23.76	51.75
Вычислено, ат%	25.16	25.16	49.68

ванием аттестованных стандартных образцов, наблюдалась хорошая корреляция полученных данных. Колебания состава по металлическим компонентам не превышали 2%.

Локальная структура галогензамещенного перовскита была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). КР-Спектр состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$, характеризующегося кубической симметрией, содержит сигналы, отражающие колебания связей металл–кислород в кислородсодержащих полиэдрах, что подтверждает наличие в структуре локальных структурных искажений (вакансий кислорода). Поскольку радиусы ионов, находящихся в В-подрешетке ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$ [30]) близки, и сверхструктурного упорядочения (с образованием структуры двойного перовскита) для состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ не происходит, валентные (~500–700 см^{-1}) и деформационные (~400 см^{-1}) колебания могут быть приписаны колебаниям связей (Zr/In)–O в октаэдрах [(Zr/In)O₆].

Увеличение концентрации индия в Cl-содержащей системе $\text{Ba}_4\text{In}_{2+2x}\text{Zr}_{2-2x}\text{O}_{11-x}$ (т. е. при пе-

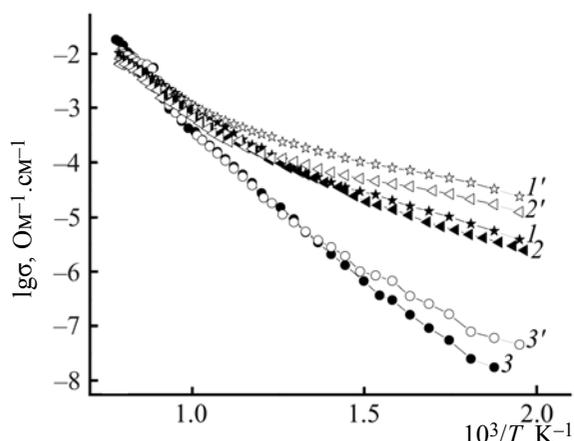


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности в сухой (темные значки) и влажной (светлые значки) атмосфере для составов $\text{Ba}_{3,95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10,9}\text{Cl}_{0,1}$ (1 и 1'), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (2 и 2') [24] и $\text{Ba}_{1,95}\text{In}_2\text{O}_{4,9}\text{Cl}_{0,1}$ (3 и 3') [28].

реходе от состава $\text{Ba}_{3,95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10,9}\text{Cl}_{0,1}$ к составу $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4,9}\text{Cl}_{0,1}$ приводит к смещению валентных колебаний в область меньших частот, что можно трактовать как увеличение доли более длинных связей In–O относительно Zr–O в полиэдрах [27].

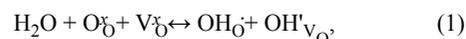
Увеличение интенсивности сигналов для состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4,9}\text{Cl}_{0,1}$ [28] со структурой браунмиллерита говорит о большей степени локальных структурных искажений последнего, что хорошо коррелирует с более низкой симметрией $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4,9}\text{Cl}_{0,1}$ относительно кубического $\text{Ba}_{3,95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10,9}\text{Cl}_{0,1}$.

Исследование электропроводности хлорзамещенного перовскита $\text{Ba}_{3,95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10,9}\text{Cl}_{0,1}$ было выполнено методом электрохимического импеданса в сухой [$p(\text{H}_2\text{O}) = 3.5 \times 10^{-5}$ атм] и влажной [$p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 10^{-2}$ атм] атмосферах. Температурные зависимости проводимости в сравнении с результатами для недопированной фазы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [24] и Cl-замещенного индата бария $\text{Ba}_{1,95}\text{In}_2\text{O}_{4,9}\text{Cl}_{0,1}$ [25] представлены на рис. 2. Как видно, полученный образец $\text{Ba}_{3,95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10,9}\text{Cl}_{0,1}$ характеризовался самыми высокими значениями проводимости как в сухой, так и во влажной атмосфере (рис. 2, 1, 1'), т. е. введение хлорид-ионов в анионную подрешетку перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ приводило к росту электропроводности относительно матричного состава (рис. 2, 2, 2'). Во всем исследованном темпе-

ратурном интервале температурные зависимости обоих образцов характеризовались прямыми без скачков. В отличие от них для хлорзамещенного состава на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рис. 2, 3, 3') в области высоких температур ($\sim 860^\circ\text{C}$) наблюдается фазовый переход порядок–беспорядок, характерный для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Это сравнение подтверждает, что хлорзамещенный перовскит $\text{Ba}_{3,95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10,9}\text{Cl}_{0,1}$, как и матричный состав $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, характеризуется структурой со статистическим расположением вакансий кислорода во всем исследуемом температурном интервале (в отличие от структуры браунмиллерита), и, соответственно, фазовый переход порядок–беспорядок и соответствующий ему скачок на полимерах в области высоких температур отсутствует.

Наличие в структуре $\text{Ba}_{3,95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10,9}\text{Cl}_{0,1}$ статистически расположенных вакансий кислорода позволяет достичь более высоких значений электропроводности относительно $\text{Ba}_{1,95}\text{In}_2\text{O}_{4,9}\text{Cl}_{0,1}$ как в сухой, так и во влажной атмосферах (рис. 2, кривые 1, 3 и 1', 3' соответственно). Различия в величинах электропроводности составляют ~ 2 порядка величины в области низких температур ($\sim 360^\circ\text{C}$).

Увеличение проводимости исследованного образца $\text{Ba}_{3,95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10,9}\text{Cl}_{0,1}$ во влажной атмосфере предполагает появление протонного вклада проводимости. Как известно, возможность диссоциативного поглощения воды из газовой фазы обусловлена наличием кислородных вакансий в анионной подрешетке, что описывается в рамках квазихимического формализма следующим уравнением:



где O_O^\times – кислород в кристаллографической позиции кислорода, V_O^\times – структурная вакансия кислорода, OH_O^\cdot – гидроксигруппа, образующаяся в результате локализации протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции, $\text{OH}'_{\text{V}_\text{O}}$ – гидроксигруппа, пришедшая от молекулы воды и занявшая структурную вакансию кислорода. Данный процесс экзотермический, поэтому в области высоких температур ($650\text{--}1000^\circ\text{C}$) влажность атмосферы не оказывает влияния на величину электропроводности. При $T < 650^\circ\text{C}$, когда в структуре происходит формирование протонных дефектов в

соответствии с уравнением (1), наблюдается рост значений проводимости во влажной атмосфере относительно значений в сухой атмосфере, что обусловлено появлением протонной составляющей проводимости. Наибольший вклад протонного переноса наблюдается ниже 500°C. Следует отметить, что разница в величинах электропроводности в сухой и влажной атмосферах составляет ~0.5 порядка для $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$ и ~1 порядок для $Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}Cl_{0.1}$ при температуре ~300°C, что предполагает появление доминирующей протонной проводимости и подтверждается значением энергии активации $E_a \sim 0.5$ эВ, типичными для протонного переноса в перовскитах.

Обобщая полученные в данной работе результаты с результатами, полученными ранее для фторзамещенных составов $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$ [29], можно выделить общую тенденцию роста электропроводности при введении небольших концентраций галогенид-ионов (F^- , Cl^-). Очевидно, появление положительно заряженного дефекта F_O^\bullet или Cl_O^\bullet приводит к возникновению эффектов электростатического отталкивания с одноименно заряженными вакансиями кислорода V_O^{**} , что обуславливает увеличение подвижности вакансий кислорода и, в итоге, увеличение кислородной проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав $Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}Cl_{0.1}$ был получен методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных $BaCO_3$, In_2O_3 , ZrO_2 , $BaCl_2$. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300°C) и многократном растрении в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Advance D8 при CuK_α -излучении, напряжении в трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемку производили в интервале $2\theta = 20$ – 80° с шагом 0.05° и экспозицией 1 с/точка. Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы FullProf Suite. Морфологию поверхности порошковых и таблетированных образцов и локальный химический состав исследовали с помо-

щью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), а также электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора JEOL JED-2300. Используемые стандарты (образцы сравнения) – BaF_2 , $InAs$, Zr . Предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) составлял ~0.5 ат%, ошибка измерения концентрации концентрации составляла $\pm 2\%$. Исследование локальной структуры (КР-спектроскопия) было выполнено на спектрометре WiTec Alpha 300 AR (синий лазер, $\lambda = 488$ нм), 10-кратное увеличение, выдержка – 5 с, усреднение трех спектров.

Электропроводность изучали в атмосфере различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия [$p(H_2O) = 2 \times 10^{-2}$ 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 проводили предварительное удаление углекислого газа 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 образец готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 24 ч. Плотность образцов составляла ~90–93%. В качестве критерия оценки плотности полученной керамики использовали отношение объемной (гидростатической) и рентгенографической плотности. Вжигание платиновых электродов проводили при 900°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 Ellins Z-1000P. Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

Работа была представлена в качестве устного доклада в рамках Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, 21–27 мая 2018 г.).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание № 4.2288.2017) и Правительства Российской Федерации (постановления № 211, соглашение 02.А03.21.0006).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srinivasan S.* Fuel Cells. From Fundamentals to Applications. New York: Springer, 2006. 671 p. doi 10.1007/0-387-35402-6
2. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells / Ed. T. Ishihara. Boston: Springer Science Business Media, LLC, 2009. P. 65. doi 10.1007/978-0-387-77708-5
3. *Tarancón A.* // *Energies*. 2009. Vol. 2. P. 1130. doi 10.3390/en20401130
4. *Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A.* // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 174. P. 135. doi 10.1016/j.ssi.2004.06.015
5. *Zhang G.B., Smyth D.M.* // *Solid State Ionics*. 1995. Vol. 82. P. 153. doi 10.1016/0167-2738(95)00199-8
6. *Zhang G.B., Smyth D.M.* // *Solid State Ionics*. 1995. Vol. 82. P. 161. doi 10.1016/0167-2738(95)00196-2
7. *Schober T., Friedrich J., Krug F.* // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 99. P. 9. doi 10.1016/S0167-2738(97)00203-8
8. *Fisher C.A.J., Islam M.S.* // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 118. P. 355. doi 10.1016/S0167-2738(98)00391-9
9. *Yao T., Uchimoto Y., Kinuhata M., Inagaki T., Yoshida H.* // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 132. P. 189. doi 10.1016/S0167-2738(00)00658-5
10. *Kakinuma K., Yamamura H., Haneda H., Atake T.* // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 140. P. 301. doi 10.1016/S0167-2738(01)00853-0
11. *Mitome M., Okamoto M., Bando Y.* // *J. Vacuum Sci. Technol. (B)*. 2001. Vol. 19. P. 2284. doi 10.1116/1.1421566
12. *Uchimoto Y., Takagi H., Yao T., Ozawa N., Inagaki T., Yoshida H.* // *J. Synchrotron Rad.* 2001. Vol. 8. P. 857. doi 10.1107/S090904950002094X
13. *Hashimoto T., Yoshinaga M., Ueda Y., Komazaki K., Asaoka K., Wang S.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002. Vol. 69. P. 909. doi 10.1023/A:1020620425643
14. *Kakinuma K., Yamamura H., Haneda H., Atake T.* // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 154–155. P. 571. doi 10.1016/S0167-2738(02)00495-2
15. *Liu Y., Withers R.L., Gerald J.F.* // *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 170. P. 247. doi 10.1016/S0022-4596(02)00115-9
16. *Jayaraman V., Magrez A., Caldes M., Joubert O., Taulelle F., Rodriguez-Carvajal J., Piffard Y., Brohan L.* // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 170. P. 25. doi 10.1016/S0167-2738(03)00299-6
17. *Rolle A., Vannier R.N., Giridharan N.V., Abraham F.* // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176. P. 2095. doi 10.1016/j.ssi.2004.08.045
18. *Rolle A., Roussel P., Giridharan N.V., Suard E., Van-nier R.N.* // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1986. doi 10.1016/j.ssi.2008.06.021
19. *Noirault S., Quarez E., Piffard Y., Joubert O.* // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180. P. 1157. doi 10.1016/j.ssi.2009.06.010
20. *Hideshima N., Hashizume K.* // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181. P. 1659. doi 10.1016/j.ssi.2010.09.029
21. *Quarez E., Noirault S., Caldes T., Joubert O.* // *J. Power Sources*. 2010. V.195 P. 1136. doi 10.1016/j.jpowsour.2009.08.086
22. *Jarry A., Quarez E., Joubert O.* // *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 256. P. 76. doi 10.1016/j.ssi.2013.12.012
23. *Bielecki J., Parker S.F., Mazzei L., Borjesson L., Karlsson M.* // *J. Mater. Chem. (A)*. 2016. Vol. 4. P. 1224. doi 10.1039/C5TA05728K
24. *Анимица И.Е., Догодаева Е.Н., Нохрин С.С., Косарева О.А., Нейман А.Я.* // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 785; *Animitsa I.E., Dogodaeva E.N., Nokhrin S.S., Kosareva, O.A., Neiman, A.Ya.* // *Russ. J. Electrochem.* 2010. Vol. 46. P. 734. doi 10.1134/S1023193510070037
25. *Tarasova N., Animitsa I.* // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 739. P. 353. doi 10.1016/j.jallcom.2017.12.317
26. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. (A)*. 1976. Vol. 32. P. 751. doi 10.1107/S0567739476001551
27. *Karlsson M., Matic M., Knee Ch., Ahmed I., Eriksson S., Börjesson L.* // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 3480. doi 10.1021/cm7025448
28. *Тарасова Н.А., Анимица И.Е.* // *Оптика и спектр.* 2017. Т. 123. С. 50; *Tarasova N.A., Animitsa I.E.* // *Optics Spectrosc.* 2017. Vol.123. P. 44. doi 10.1134/S0030400X17070268
29. *Tarasova N., Animitsa I.* // *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 264. P. 69. doi 10.1016/j.ssi.2014.06.021

Structural Features and Electrical Properties of Chlorine-Substituted Proton Conductors



N. A. Tarasova*, A. O. Galisheva, and I. E. Animitsa

B. N. Yeltsin Ural Federal University, ul. Mira 19, Yekaterinburg, 620002 Russia

**e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru*

Received February 13, 2019; revised February 13, 2019; accepted February 14, 2019

Chlorine-substituted perovskite $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ was obtained for the first time, and its single phase was confirmed by X-ray diffraction method. The obtained perovskite has a cubic structure and is a proton conductor at $T < 650^\circ\text{C}$ and $p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 10^{-2}$ atm. It is shown that doping with chlorine makes it possible to increase the oxygen-ion and proton conductivity.

Keywords: perovskite, brownmillerite, anion substitution, thermogravimetry, ionic conductivity