

УДК 544.623.032.52

КИСЛОРОД-ИОННЫЙ И ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В Y^{3+} -ДОПИРОВАННОМ ГЕКСАГОНАЛЬНОМ ПЕРОВСКИТЕ $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ ¹

© 2025 г. И. Е. Анимитса^{a, *}, Р. Д. Андреев^a, Д. В. Корона^a, А. Р. Гилев^a, С. С. Нохрин^a
^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
*e-mail: Irina.animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 19.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

В работе изучены термические и электрические свойства Y^{3+} -допированной фазы $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19}$, характеризующейся структурой гексагонального перовскита ($a = 5.935(7) \text{ \AA}$, $c = 37.736(8) \text{ \AA}$). Установлено, что фаза способна к инкорпорированию протонов и проявлению протонной проводимости. Введение изовалентного допанта — иттрия приводило к увеличению концентрации протонов (до предельных значений $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19} \cdot 0.55H_2O$), как результат увеличения объема элементарной ячейки и, соответственно, свободного пространства для размещения OH^- групп в кислород-дефицитном блоке, содержащем координационно-ненасыщенные полиэдры $[BaO_9]$. Изовалентное допирование приводило к увеличению величины кислород-ионной проводимости, что обусловлено увеличением межатомных расстояний и снижением энергии активации миграции. Во влажной атмосфере ($pH_2O = 1.92 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$) фаза $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19}$ проявляла большие значения протонной проводимости по сравнению с матричным соединением $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и ниже 500°C характеризовалась доминирующим протонным транспортом как на воздухе, так и в широком интервале pO_2 (10^{-18} – 0.21 атм).

Ключевые слова: гексагональный перовскит, гидратация, кислород-ионная проводимость, протонная проводимость, ионные числа переноса

DOI: 10.31857/S0424857025010031, EDN: DKVRGL

OXYGEN-ION AND PROTON TRANSPORT IN Y^{3+} -DOPED HEXAGONAL PEROVSKITE $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ ²

© 2025 I. E. Animitsa^{a, *}, R. D. Andreev^a, D. V. Korona^a, A. R. Gilev^a, and S. S. Nokhrin^a
^aUral Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
*e-mail: Irina.animitsa@urfu.ru

In this work, the thermal and electrical properties of the Y^{3+} -doped $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19}$ phase, characterized by a hexagonal perovskite structure ($a = 5.935(7) \text{ \AA}$, $c = 37.736(8) \text{ \AA}$), were studied. It has been established that the phase is capable of incorporating protons and exhibiting proton conductivity. The introduction of an isovalent dopant, yttrium, led to an increase in the concentration of protons (up to the limiting values of $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19} \cdot 0.55H_2O$), as a result of an increase in the unit cell volume and, accordingly, the free space for the placement of OH^- -groups in an oxygen-deficient block containing coordination-unsaturated polyhedra $[BaO_9]$. Isovalent doping led to an increase in the oxygen-ion conductivity, which is due to an increase in interatomic distances and a decrease in the migration activation energy. In a humid atmosphere ($pH_2O = 1.92 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$), the $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19}$ phase exhibited higher values of proton conductivity compared to the matrix compound $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ and below 500°C it was characterized by dominant proton transport both in air and in a wide range of pO_2 (10^{-18} – 0.21 атм).

Keywords: hexagonal perovskite, hydration, oxygen-ion conductivity, proton conductivity, ion transport numbers

¹ По материалам доклада на 17-м Международном Совещании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 16–23 июня 2024 г.

² Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.

ВВЕДЕНИЕ

Уже более 40 лет продолжают исследования высокотемпературной протонной проводимости в оксидных системах, начиная с первых работ Х. Ивахары, выполненных на перовскитах ABO_3 [1–4]. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием вакансий кислорода, которые задаются введением акцепторного допанта. При обработке в атмосфере, содержащей пары воды, в структуре таких соединений формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости:



где $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – вакансии кислорода, $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ – гидроксогруппа в позиции кислорода, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в позиции кислорода. Возможность использования таких материалов в качестве электролита среднетемпературных топливных элементов (наиболее перспективных среди известных электрохимических генераторов благодаря высоким показателям КПД, отсутствию благородных металлов в их конструкции, а также минимальным требованиям к составу водородсодержащего газа) стимулировала интенсивные исследования перовскитов как высокотемпературных протоников [5–8]. Основное направление в области разработки таких электролитов – это многокатионное допирование или модифицирование базовых оксидных соединений с целью:

- 1) снижения температуры, при которой электролит имеет достаточную ионную проводимость;
- 2) снижения температуры спекания порошков материала электролита до газоплотного состояния;
- 3) повышения механической прочности электролитной керамики;
- 4) улучшения термомеханических свойств, в частности, подавления фазовых переходов и изменения коэффициента термического расширения (КТР) для достижения его близости к КТР других компонентов электрохимических устройств;
- 5) повышения химической стойкости электролита по отношению к взаимодействию с газовой средой и с другими компонентами электрохимических устройств;
- 6) снижения стоимости [9, 10].

Позднее были обнаружены другие структурные типы на основе сложных оксидов, для которых процесс инкорпорирования протонов происходит без введения акцепторного допанта. Так, например, с 2019 г. интенсивно исследуются фазы на основе BaLaInO_4 , SrLaInO_4 , BaNdInO_4 , BaNdScO_4 и BaLaInO_4 [11–20] со структурой Рад-

длесдена–Поппера, как представители нового класса протонных проводников [14]. Для таких структур стратегия оптимизации их протон-проводящих свойств основана на изменении размеров блока каменной соли, поскольку при гидратации возможно увеличение координационного числа катиона, стоящего в блоке каменной соли, при участии OH^- -групп в его координации.

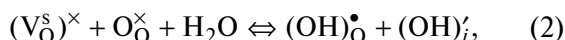
Для более сложного структурного типа – гексагональных перовскитоподобных соединений, построенных по блочному принципу из фрагментов различных структурных типов, в 20-х годах также был обнаружен высокотемпературный протонный транспорт, причем для таких фаз может реализоваться супер-протонная проводимость в широком температурном интервале. Так, например, фаза состава $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ проявляла протонную проводимость $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C [21]. Структурные аналоги с различной природой M^{3+} -катиона общей формулы $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($\text{M} = \text{Gd} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$) описаны в работе [22]. Структура таких фаз может быть представлена как результат срастания кислород-дефицитных блоков $\text{Ba}_2\text{M}^{3+}\text{AlO}_5$ и перовскита BaZrO_3 [22]. Проводимость фаз $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{and Lu}$) была измерена в работе [21], показано, что в температурном интервале $400 - 800^\circ\text{C}$ во влажном воздухе различия в проводимостях достигают одного порядка величины в зависимости от природы M^{3+} -катиона. Проводимость увеличивалась в ряду $\text{Lu} < \text{Tm} < \text{Dy} < \text{Yb} \approx \text{Er}$, однако анализ влияния природы РЗЭ на процессы ионного транспорта в работе не проводился.

Интерес к таким фазам также обусловлен их высокой химической устойчивостью к атмосферам, содержащим CO_2 . Так, например, сообщалось, что соединение с гексагональной структурой $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ после длительной термообработки на 600°C в атмосфере углекислого газа сохраняло фазовую стабильность [23].

Для таких структур процесс инкорпорирования протонов (т.е. OH^- -групп) обеспечивается присутствием в кислород-дефицитных h' -слоях координационно-ненасыщенных Ba^{2+} -полиэдров, имеющих форму девятиугольника $[\text{BaO}_9]$. В таких гексагональных h' -слоях тетраэдры алюминия соединяются через вершину, образуя группировку Al_2O_7 , при этом формируются кислород-дефицитные слои $\text{BaO}_{\square 2}$ (\square – незанятая позиция кислорода), чередующиеся с комплектами по кислороду слоями BaO_3 . Соответственно, координационно-ненасыщенные Ba^{2+} -поли-

эдры, способны увеличивать координационное число при участии OH^- -групп в их координации.

В рамках квазихимического формализма процесс диссоциативного растворения паров воды в структуре гексагональных перовскитов, по аналогии с другими сложными оксидами, содержащими структурные вакансии кислорода, может быть описан следующим образом:



где $(\text{V}_\text{O}^\text{s})^\times$ — структурная вакансия кислорода, O_O^\times — атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_\text{O}^\bullet$ — гидроксогруппа в позиции кислорода, $(\text{OH})'_i$ — гидроксогруппа на месте структурной вакансии кислорода. Более подробно исследовался кислород-ионный и протонный транспорт в гексагональном перовските состава $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ [24–27]. При изучении влияния различных типов замещений на ионный (O^{2-} , H^+) транспорт было показано, что для таких структур акцепторное допирование не является эффективной стратегией для значимого повышения ионной проводимости, по сравнению с классическими перовскитами ABO_3 . В то же время метод изовалентного допирования, который позволяет модифицировать геометрические характеристики, приводит к повышению ионной проводимости.

Кроме описанных выше соединений со структурой когерентного срастания недавно был обнаружен высокотемпературный протонный транспорт в гексагональном перовските $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ [28]. Структура этой фазы тоже построена по блочному принципу из фрагментов различных структурных типов, ее можно представить как срастание вдоль оси c двух блоков $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и одного блока $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$. Фаза $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ характеризовалась более высокими значениями ионных (O^{2-} , H^+) проводимостей, чем $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$. Однако в литературе отсутствуют сведения о возможных типах замещений в этой фазе и их влиянии на транспортные свойства. Кроме того, представляет интерес сравнение метода изовалентного замещения для двух фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, характеризующихся срастанием одинаковых блоков $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (кислород-дефицитный блок), но различающихся блоками $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ (катион-дефицитный перовскит) и BaZrO_3 (комплектный перовскит).

С этой целью в настоящей работе проведен синтез Y^{3+} -допированной фазы состава $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, изучена ее проводимость в зависимости от температуры и $p\text{O}_2$ в атмосферах различной влажности, методом термогравиметрии доказана способность к гидратации. Прове-

дено сравнение полученных данных с Y^{3+} -допированной фазой $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ [24–27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы составов $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 (ос.ч. 7–4), Al_2O_3 (ос.ч. 12–3), In_2O_3 (ос.ч. 12–3). Синтез проводили на воздухе в соответствии со схемой: 800°C, 24 ч; 1000°C, 24 ч; 1100°C, 72 ч, после каждой стадии проводилось перетирание в агатовой ступке в среде этилового спирта.

Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 48 ч. Величины относительной плотности $\rho_\text{отн}$ полученных керамических образцов определялись как отношение геометрической плотности к рентгенографической. Для исследованных фаз они составили: $\rho_\text{отн} = 82.7\%$ для $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\rho_\text{отн} = 81.6\%$ для $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Вжигание палладий-серебряных электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 ч.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре ARL EQUINOX 3000 (ThermoFisherScientific, США) в CuK_α -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ с шагом 0.024° и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы FullProf.

Морфология поверхности порошковых образцов и локальный химический состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA3 (Tescan, Чешская Республика) с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора AztecLiveStandardUltimMax 40 (Oxford Instruments, Великобритания). Предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) составлял ~0.5 ат. %, ошибка измерения концентрации $\pm 2\%$. Съемка осуществлялась при напряжении 20 кВ во вторичных и обратно отраженных электронах.

Для термогравиметрических (ТГ) измерений были подготовлены гидратированные формы образцов. Предварительно образцы прокаливались при температуре 1100°C в атмосфере сухого азота с целью удаления возможных продуктов карбонизации. Прокаленные образцы затем медленно охлаждались в атмосфере влажного азота ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \cdot 10^{-2}$ атм) до 200°C. Влажность азота задавалась в соответствии с методикой, описан-

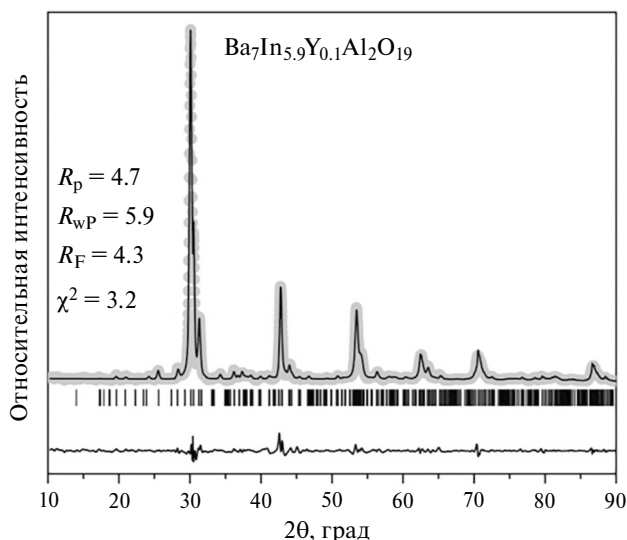


Рис. 1. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, а также угловые расположения рефлексов образца $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

ной ниже для измерений электропроводности. Таким образом, нижняя температура гидратации обеспечивала условия, исключающие появление адсорбционной влаги в образце. Далее термogravиметрический анализ гидратированных образцов проводился на термовесах TG STA 409 PC (Netzsch, Германия). Измерения проводились в температурном интервале 25–1000°C со скоростью нагрева 10°/мин в атмосфере аргона.

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 10^2 – 3×10^6 Гц с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-3000X (ООО “Элинс”, Россия). Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с T , $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zviewsoftwarefitting. Вычисления значений удельной электропроводности образцов σ выполнялись в соответствии со следующей формулой:

$$\sigma = \frac{l}{SR_{\text{об}}}, \quad (3)$$

где l – высота образца, S – площадь поверхности образца. Значения объемного сопротивления $R_{\text{об}}$ определяли из данных импедансной спектроскопии. Расчет значений энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A проводили по уравнению Френкеля:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (4)$$

где A – это предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Изучение электропроводности при варьировании $p\text{O}_2$ проводили в интервале парциальных давлений кислорода 10^{-18} –0.21 атм. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью “кислородного насоса” и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из стабилизированного твердого электролита на основе ZrO_2 . Контроль значений парциальных давлений кислорода осуществлялся регулятором Zirconia-M (ООО “Исследовательские технологии”, Россия).

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием газа при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия KBr ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \times 10^{-2}$ атм). Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \times 10^{-5}$ 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 датчиком влажности газов HIN-4000 (Honeywell, США) емкостного типа, позволяющим проводить измерения относительной влажности от 0 до 100%. Помимо чувствительного элемента, на подложке датчика располагается электрическая схема, обеспечивающая преобразование, усиление и линейризацию сигнала. Выходной сигнал датчика является функцией напряжения, окружающей температуры и влажности. Датчик непосредственно подключался к микроконтроллеру для обработки линейного сигнала по напряжению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый анализ и морфологическая аттестация

По данным рентгенофазового анализа, матричное соединение $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и фаза $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ получены однофазными и характеризовались гексагональной структурой (пространственная группа $P6_3/mmc$). На рис. 1 представлен пример обработки рентгеновских данных методом полнопрофильного анализа по Ритвельду для образца состава $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

При введении иттрия происходило увеличение параметров элементарных ячеек, объема и сво-

Таблица 1. Значения параметров, объема и свободного объема элементарных ячеек для фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$

| Фаза | a , Å | c , Å | V , Å ³ | $V_{\text{св}}$, Å ³ |
|--|----------|-----------|----------------------|----------------------------------|
| $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ | 5.921(2) | 37.717(4) | 1145.2(3) | 481.3(6) |
| $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ | 5.935(7) | 37.736(8) | 1151.4(4) | 487.3(9) |

бодного объема, что обусловлено бóльшим значением ионного радиуса иттрия ($r_{\text{Y}^{3+}} = 0.90$ Å) по сравнению с индием ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$ Å) [29]. В табл. 1 приведены соответствующие значения параметров.

СЭМ-изображения поверхности скола керамического и порошкового образца $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, полученные во вторичных электронах, представлены на рис. 2а и 2б соответственно. Для порошкового образца (рис. 2б) наблюдались небольшие округлые кристаллиты с размерами 2–5 мкм, частично агломерированные в более крупные зерна неправильной формы, размеры которых в среднем составляли 10–12 мкм. Кристаллические зерна как исходного соединения, так и исследованной иттрий-замещенной фазы, имели примерно одинаковые размеры и схожую форму. Таким образом, введение в исходную матрицу иттрия не влияло на размер и форму кристаллитов. Кристаллических зерен, соответствующих каким-либо примесным фазам, на изображениях всех исследованных образцов выявлено не было. Поверхность скола керамического образца представлена сросши-

мися зернами неправильной формы, видны отдельные поры (рис. 2а). Катионный состав полученных образцов был установлен по данным анализа энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на сколах керамических образцов. Экспериментально полученные значения согласуются с теоретическими, разница в значениях содержания катионов не превышала 2–2.5%, что позволяет сделать вывод о сохранении элементного состава для всех полученных фаз (табл. 2).

Термические свойства

На рис. 3 показаны результаты термического анализа гидратированных фаз составов $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Результаты представлены как моли воды (степень гидратации $x\text{H}_2\text{O}$) на формульную единицу. Для обеих фаз наблюдался схожий вид ТГ-кривых — изменения массы происходили в температурном интервале 200–950°C, при этом в области температур 200–400°C происходило основное изменение массы, стабилизация массы образцов наблюдалась выше 950°C.

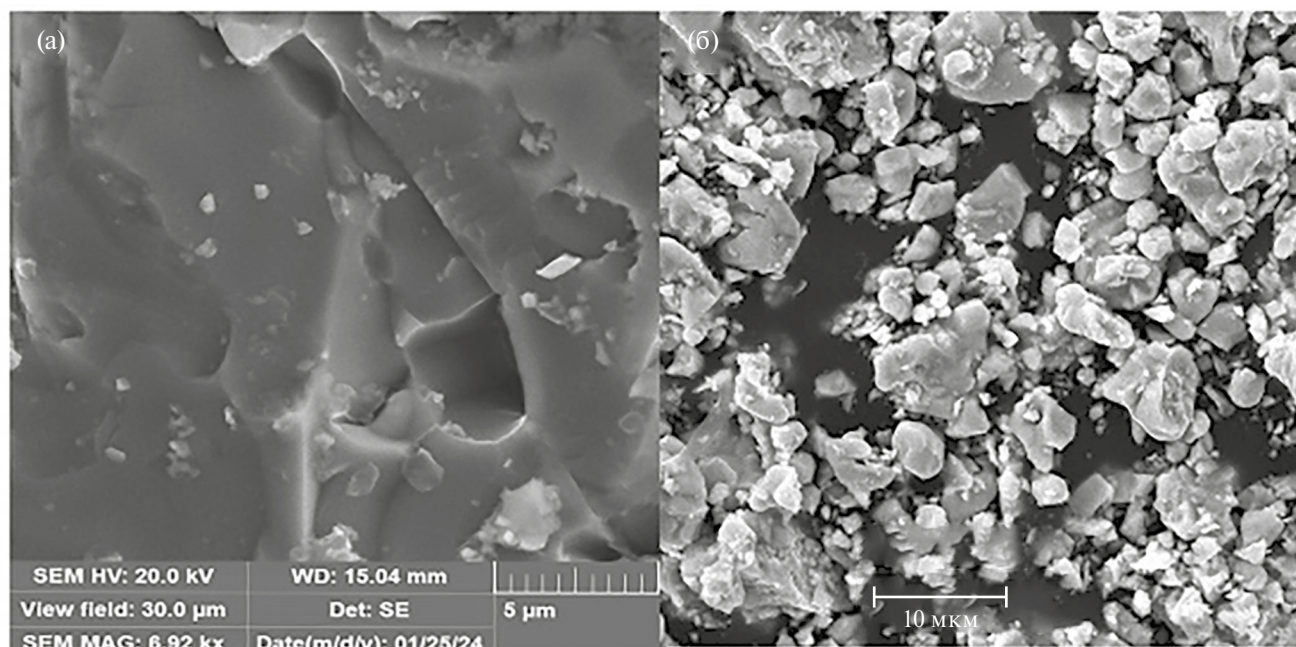
**Рис. 2.** СЭМ-изображения поверхности скола керамического (а) и порошкового (б) образца $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

Таблица 2. Данные элементного анализа по результатам исследований методом ЭДС для керамических образцов состава $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$

| Фаза | ат. % (теоретические) | | | | ат. % (экспериментальные) | | | |
|--|-----------------------|------|-----|------|---------------------------|------|-----|------|
| | Ba | In | Y | Al | Ba | In | Y | Al |
| $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ | 46.7 | 40.0 | 0.0 | 13.3 | 45.8 | 38.6 | 0 | 15.6 |
| $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ | 46.7 | 39.3 | 0.7 | 13.3 | 45.5 | 38.0 | 0.7 | 15.8 |

Экспериментально полученные значения степени гидратации Y-допированной фазы (0.55 моль H_2O) были выше, чем для матричной фазы $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (0.41 моль H_2O). Поскольку в работе использован метод изовалентного допирования, то увеличение степени гидратации не связано с каким-либо дополнительным разупорядочением, а обусловлено изменением геометрических характеристик элементарной ячейки. Такое поведение при гидратации обусловлено спецификой структуры исследуемых фаз, а именно наличием кислород-дефицитных слоев $\text{BaO}\square_2$ в гексагональном h' -блоке, соответственно увеличение размеров этого блока при допировании позволяет инкорпорировать большие концентрации OH^- -групп.

Можно заключить, что для структур, построенных по блочному типу и содержащих координационно-ненасыщенные полиэдры из больших по размеру катионов, стратегия увеличения размеров таких блоков является благоприятной для размещения большего количества OH^- -групп, координирующих эти катионы. Аналогичные тенденции — увеличение степени гидратации при увеличении геометрических параметров

элементарной ячейки (или объема элементарной ячейки) наблюдались для гидратированных фаз со структурой Раддлсдена–Поппера BaLaInO_4 [30], для гексагональных перовскитов $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ [25–27].

Электрические свойства

На рис. 4 представлены примеры эволюции годографов импеданса в координатах Найквиста при варьировании температуры в сухом (рис. 4а) и влажном (рис. 4б) воздухе.

Как видно, общий вид спектров импеданса был схожим — в области основных исследуемых частот наблюдалась полуокружность, исходящая из начала координат, в области более низких частот наблюдалась асимметрия ее правой части, что является результатом перекрывания со вторым релаксационным процессом. Значения емкости, полученные для первой полуокружности, составили 10^{-12} – 10^{-11} Ф, что соответствует объемному вкладу, для второй — 10^{-10} – 10^{-9} Ф, что соответствует вкладу границ зерен. Поэтому обработка в программе ZView проводилась в соответствии с эквивалентной схемой, представленной на рис. 4б. В области низких частот наблюдалась небольшая часть третьей полуокружности, что характерно для электродных процессов. Далее по тексту будут обсуждаться значения объемного сопротивления, полученные при экстраполяции соответствующей полуокружности на ось абсцисс (обработка в ZView).

Электропроводность всех образцов была исследована в широком интервале парциальных давлений кислорода для определения вкладов парциальных проводимостей. На рис. 5 представлены типичные зависимости. Как видно, проводимость (рис. 5а) в широком диапазоне парциальных давлений кислорода p_{O_2} (10^{-18} – 10^{-5} атм) остается постоянной величиной — это электролитическая область, где доминирующими являются атомные дефекты. С учетом кристаллохимических особенностей структуры $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ — наличие кислород-дефицитных слоев, механизм кислород-ионной проводимости может быть представлен как обмен местами решеточного кислорода и вакансии кислорода. При этом в та-

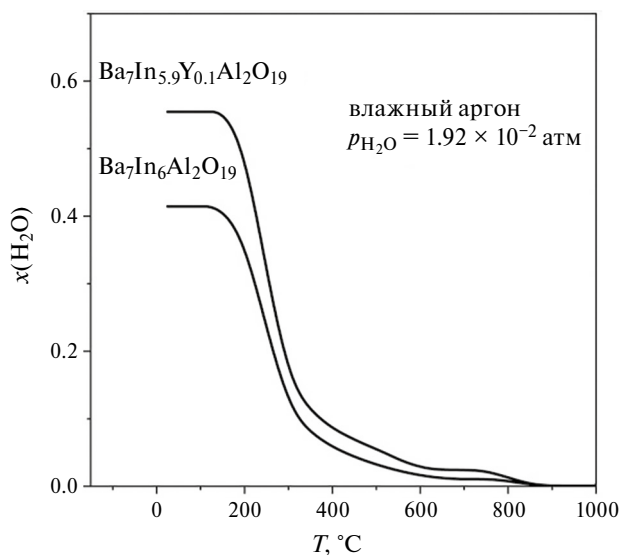


Рис. 3. ТГ-кривые гидратированных образцов $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

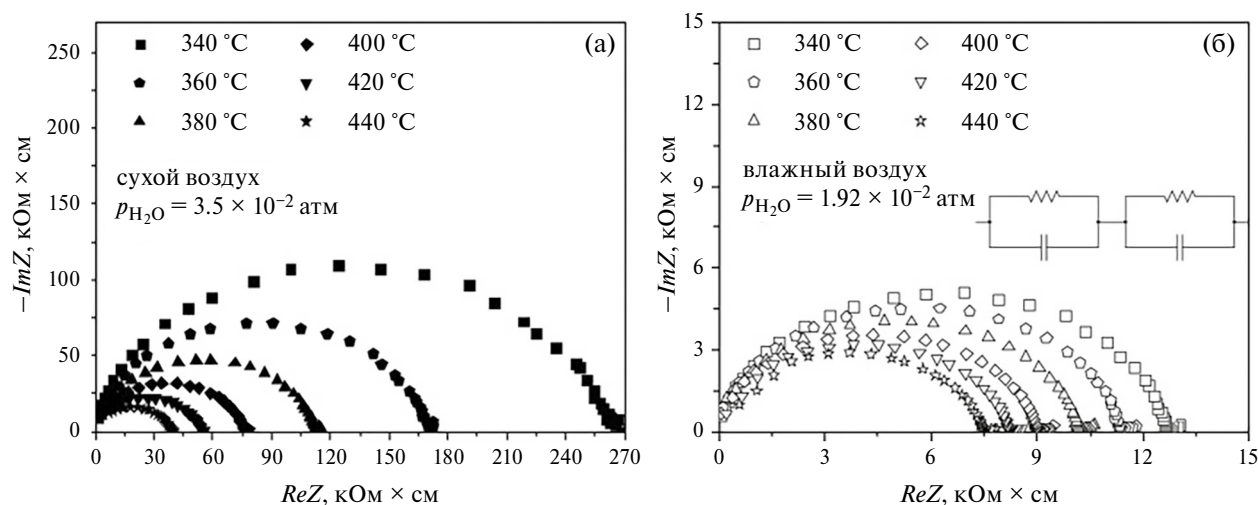


Рис. 4. Эволюции годографов импеданса при варьировании температуры в сухом (а) и влажном (б) воздухе для $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

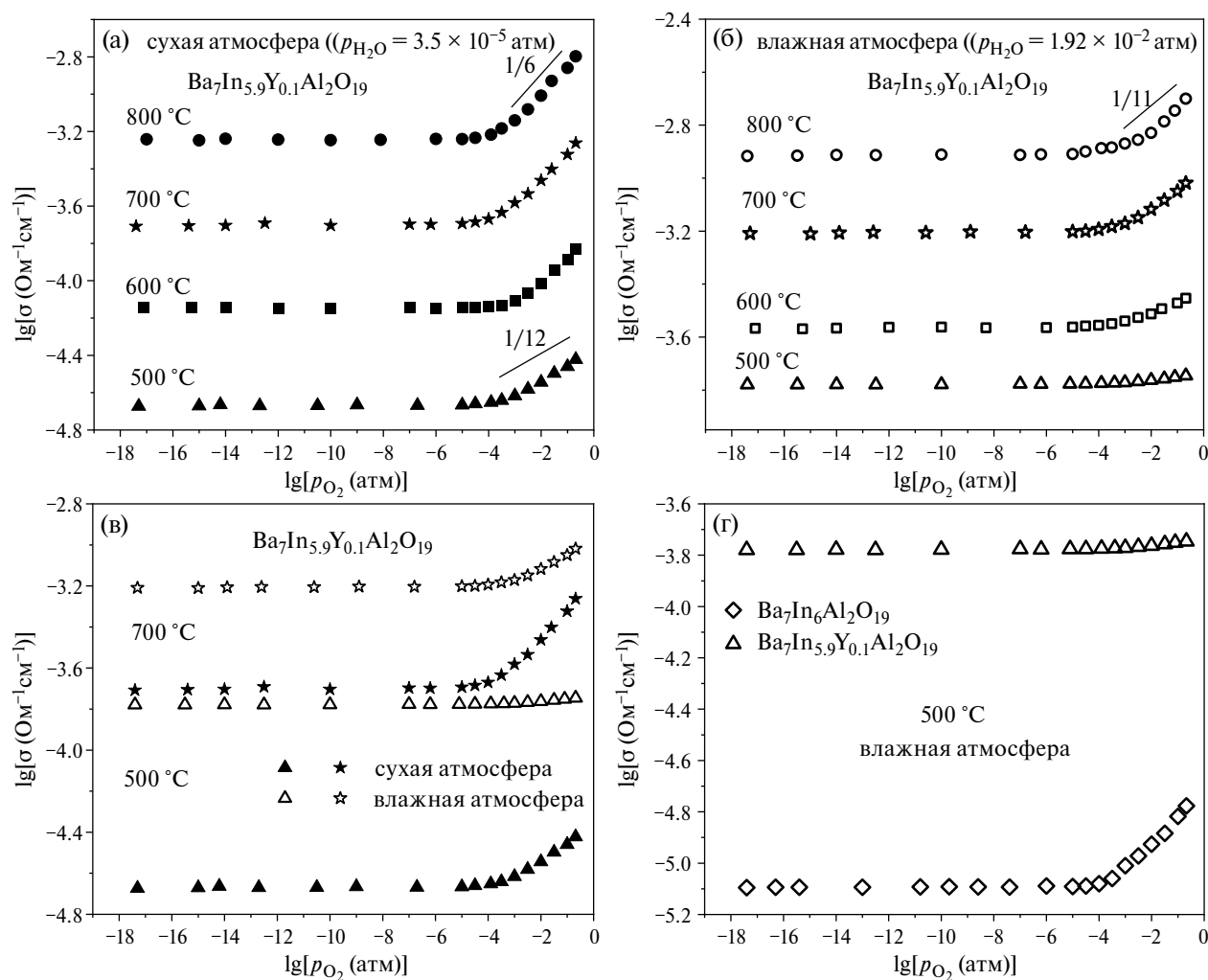


Рис. 5. Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) (а) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \cdot 10^{-2}$ атм) (б) атмосферах, а также сравнение изотерм в сухой и влажной атмосферах (в) и сравнение с недопированной фазой $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ при 500 °C (г).

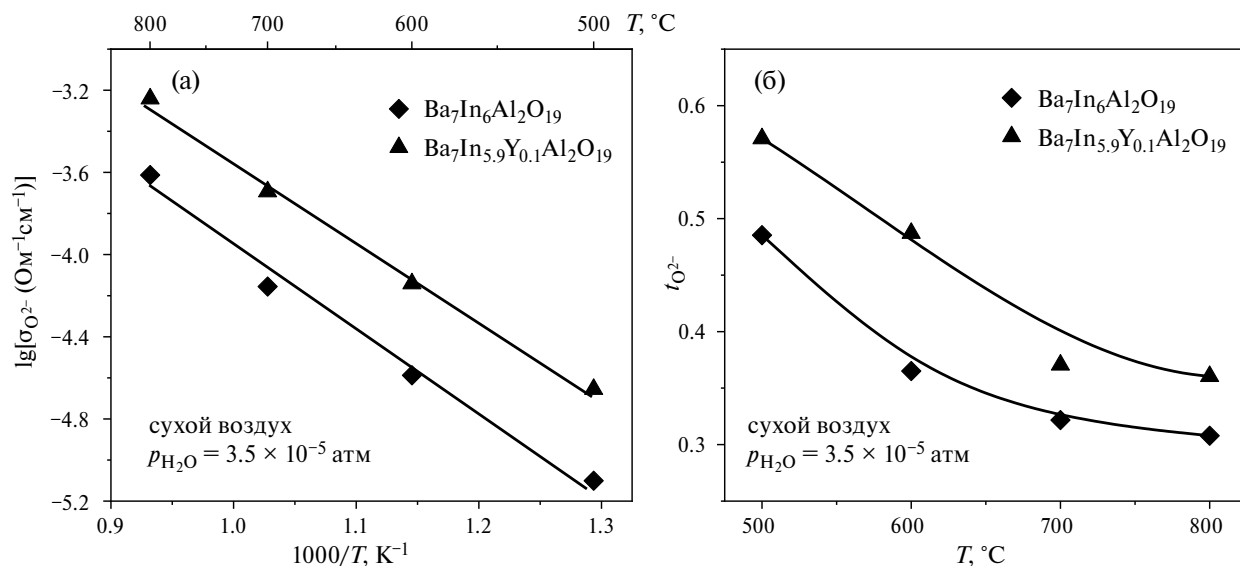
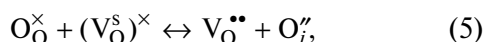


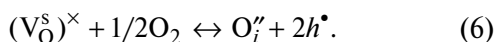
Рис. 6. Температурные зависимости кислород-ионной проводимости (а) и кислород-ионных чисел переноса (б) для $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм).

ких структурах вакансии кислорода — это незанятые атомами узлы кристаллической решетки, т.е. структурный дефект. Поэтому с квазихимической точки зрения этот процесс может быть описан следующим образом:



где $(\text{V}_\text{O}^\times)^\times$ — структурная вакансия кислорода, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ — вакансия кислорода, образовавшаяся на месте ушедшего кислорода, O_O^\times — кислород в позиции кислорода, $\text{O}_i^{\prime\prime}$ — ион кислорода в структурной вакансии кислорода.

С повышением парциального давления кислорода ($p_{\text{O}_2} > 10^{-5}$ атм) электропроводность начинает возрастать, что свидетельствует о появлении вклада дырочной проводимости:



Соответственно, общая проводимость может быть представлена как сумма ионной проводимости, не зависящей от p_{O_2} , и дырочной, для которой наклон $d\lg\sigma_\text{h}/d\lg p_{\text{O}_2} = 1/4$:

$$\sigma_\text{общ} = \sigma_\text{ион} + \sigma_\text{h} = \sigma_\text{ион} + Kp_{\text{O}_2}^{1/4}, \quad (7)$$

где $\sigma_\text{общ}$, $\sigma_\text{ион}$, σ_h — общая, ионная и дырочная проводимости соответственно, K — константа.

Следует сказать, что общий вид зависимостей $\lg\sigma_\text{общ} - \lg p_{\text{O}_2}$ для исследованных фаз имел схожие черты: для сухой атмосферы в области высоких парциальных давлений кислорода p_{O_2} с уменьшением температуры положительный наклон общей проводимости уменьшался, что свидетельствует об увеличении вклада ионной про-

водимости. Таким образом, из экспериментальных данных $\lg\sigma - \lg p_{\text{O}_2}$ были получены значения кислород-ионной проводимости $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ (проводимость в области плато) и рассчитаны ионные числа переноса как $t_{\text{O}^{2-}} = \sigma_{\text{O}^{2-}}/\sigma_\text{общ}$.

На рис. 6 представлены температурные зависимости кислород-ионной проводимости исследованных фаз. Все зависимости в координатах Аррениуса характеризовались линейным видом. Рассчитанные значения энергии активации E_a кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя A в соответствии с уравнением (4) приведены в табл. 3.

Как видно, значения кислород-ионной проводимости увеличивались для иттрий-допированной фазы. При этом снижалась энергия активации и увеличивался предэкспоненциальный множитель, оба фактора являются благоприятными с точки зрения увеличения кислород-ионной проводимости. Наблюдаемые тенденции могут быть обусловлены увеличением объема (а также свободного объема) элементарной ячейки в результате замещения индия на больший по размеру иттрий. При увеличении геометрических параметров происходило повышение значе-

Таблица 3. Значения энергии активации кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя для фаз состава $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$

| Фаза | E_a , эВ | A , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$ |
|--|-------------------|--|
| $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ | 0.85 ± 0.01 | 2711 ± 321 |
| $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ | 0.79 ± 0.01 | 4374 ± 518 |

ний длины перескока ионов, что подтверждалось возрастанием значений предэкспоненциального множителя. Данный факт обусловлен пропорциональностью предэкспоненциального множителя A квадрату длины перескока в соответствии с формулой

$$A = \Gamma q^2 a^2 \nu_0 / k, \quad (8)$$

где Γ — геометрический множитель, q — заряд, a — длина перескока иона, ν_0 — частота перескока, k — постоянная Больцмана [8]. Соответственно, увеличение параметров решетки будет коррелировать с увеличением длины перескока. Также данные табл. 3 демонстрируют часто экспериментально наблюдаемую связь энергии активации и предэкспоненциального множителя. При увеличении параметров решетки (соответственно, межатомных расстояний) силы взаимодействия ионов ослабевают, и их миграция требует меньших затрат энергии, соответственно понижается энергия миграции ионов кислорода и, как следствие, повышается проводимость [31]. Действительно, определенная из температурных зависимостей энергия активации кислородно-ионного переноса, которая непосредственно отражает энергию миграции, снижается с увеличением параметров решетки (см. табл. 1, 3).

Такой параметр, как свободный объем элементарной ячейки, введенный в работе [32] как объем, не занятый атомами, позволяет оценить свободное пространство для миграции атома, и его увеличение при введении иттрия также является благоприятным фактором увеличения ионной проводимости.

Кислород-ионные числа переноса (рис. 6б) отражают тенденции, обсужденные выше: допирование приводило к увеличению кислород-ионных чисел переноса, с уменьшением температуры доля кислород-ионного переноса увеличивалась, и ниже 500°C ионный транспорт доминировал.

Сравнение кислород-ионных проводимостей исследованной фазы с гексагональным перовскитом $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, описанным ранее в [24, 26], представлено на рис. 7. Как видно, исследованная фаза $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ проявляет более значимые величины кислород-ионной проводимости, чем $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, что демонстрирует влияние катионного дефицита в $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, это, соответственно, сопровождается большими значениями свободного объема миграции, способствующим облегченному ионному транспорту.

Для атмосферы влажного воздуха ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \times 10^{-2}$ атм) был проведен аналогичный

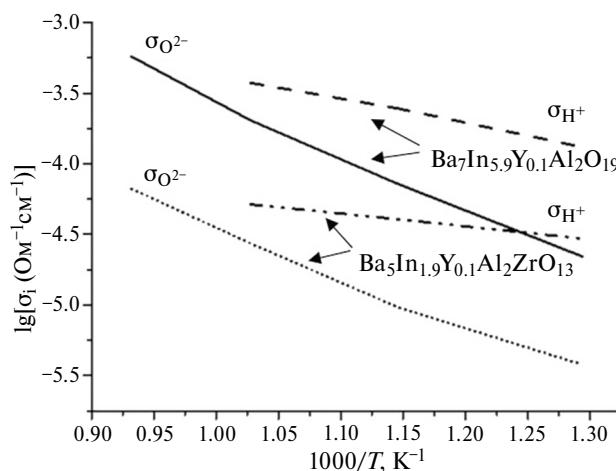


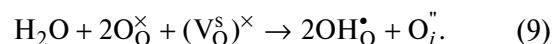
Рис. 7. Температурные зависимости протонных и кислород-ионных проводимостей $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$.

комплекс исследований. Наличие кислородных вакансий в структуре фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ обуславливает появление протонных дефектов при взаимодействии образцов с водосодержащей газовой фазой и, как следствие, возникновение протонной проводимости. Рисунок 5в демонстрирует наиболее типичное поведение проводимости протонных проводников при смене влажности атмосферы. Можно выделить следующие общие закономерности, обусловленные внедрением воды в структуру и появлением протонной составляющей проводимости:

- в атмосфере влажного воздуха общая электропроводность возрастала по сравнению со значениями, полученными в сухих условиях (наиболее значимо при температурах ниже 600°C), рис. 5в;

- при понижении температуры область плато зависимостей $\lg \sigma_{\text{общ}} - \lg p\text{O}_2$ расширялась, наклон в области $p\text{O}_2 \geq 10^{-4}$ атм становился более пологим (рис. 5б), как результат увеличения ионного вклада проводимости; ниже 500°C во всей исследованной области $p\text{O}_2 \text{Y}^{3+}$ — допированный образец проявлял доминирующий ионный транспорт, рис. 5г.

С точки зрения квазихимического подхода, процесс взаимодействия паров воды со структурными вакансиями кислорода (как альтернатива уравнению (2)) может быть представлен, в частности, следующим образом:



Согласно данному уравнению, кислород молекулы воды внедряется в структурную кислородную вакансию $(\text{V}_\text{O}^\text{s})^\times$, протоны локализируются

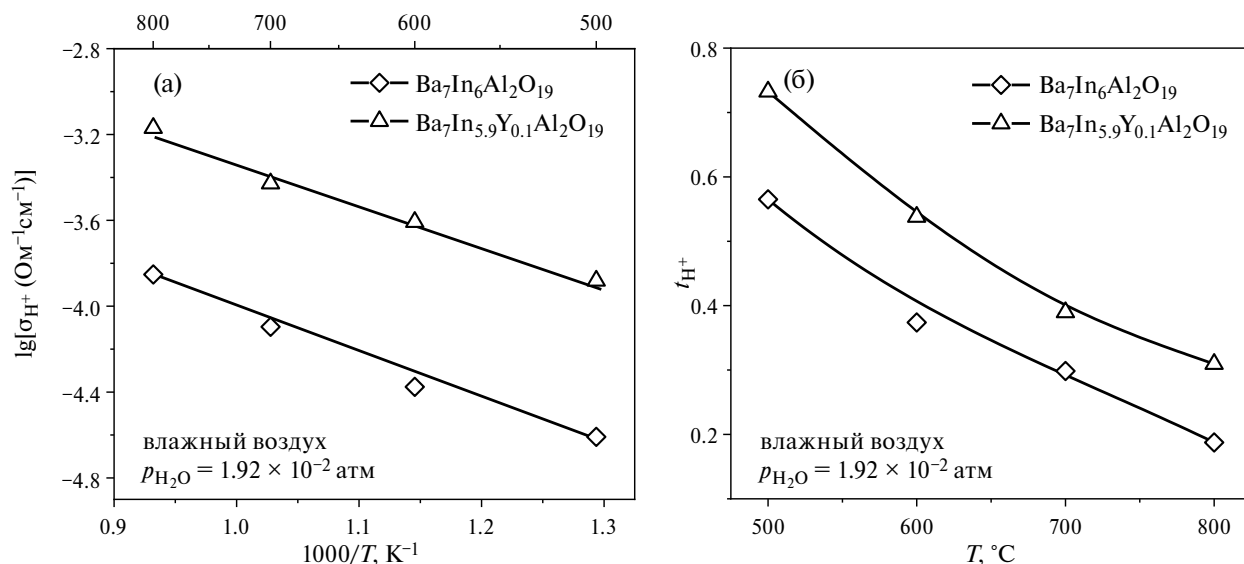


Рис. 8. Температурные зависимости протонной проводимости и протонных чисел переноса для фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

на регулярных узлах кислорода, образуя группу OH^\bullet . Поскольку структурная вакансия рассматривается как нейтральный дефект, т.е. тождественна свободному междоузлию, то внедренный в такую позицию дополнительный ион кислорода имеет такой же эффективный заряд, что и междоузельный ион кислорода O_i^{\bullet} .

Из экспериментальных данных $\lg\sigma - \lg p\text{O}_2$ по разности значений ионной проводимости во влажной и в сухой атмосферах была оценена величина протонной проводимости. Температурные зависимости протонных электропроводностей представлены на рис. 8 для фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Во всем исследованном температурном диапазоне наблюдалось возрастание значений протонной проводимости для иттрий-допированной фазы, при этом значения энергии активации снижались до 0.40 эВ по сравнению с 0.47 эВ для недопированной фазы. Увеличение протонной проводимости для иттрий-допированной фазы может быть результатом более высоких концентраций протонов, что подтверждено ТГ-исследованиями. Температурные зависимости протонных чисел переноса $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (рис. 8б) подтверждают доминирующий протонный транспорт ниже 500°C .

Сравнение температурных зависимостей протонных проводимостей двух Y-допированных фаз $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ показано на рис. 7. Видно, что как для кислород-ионной проводимости, так и для протонной проводимости более высокие значения наблюдались для фазы $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$. То есть можно констатиро-

вать влияние динамики кислородной подрешетки на протонный транспорт. Симбатное поведение кислородно-ионной и протонной проводимостей, демонстрирующее влияние состояния кислородной подрешетки на формирование протонной проводимости, ранее было описано для акцепторно-допированных перовскитов и подтверждено для многочисленных соединений. Очевидно, что такие общие закономерности являются типичными для различных структурных типов протон-проводящих сложных оксидов.

Таким образом, можно заключить, что стратегия допирования гексагонального перовскита $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ иттрием является перспективной, так как позволяет увеличить протонную проводимость. Дальнейшее изучение влияния допирования на транспортные свойства $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ может быть связано с исследованиями широкого концентрационного интервала Y^{3+} -допанта, что может оптимизировать протонный транспорт в большей степени, и также с изучением концентрационных зависимостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получен гексагональный перовскит $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, введение иттрия в индиевую подрешетку приводило к увеличению параметров элементарной ячейки ($a = 5.935(7) \text{ \AA}$, $c = 37.736(8) \text{ \AA}$) по сравнению с недопированной фазой $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($a = 5.921(2) \text{ \AA}$, $c = 37.717(4) \text{ \AA}$). Изовалентное допирование приводило к увеличению степени гидра-

таидо значений $x = 0.55$ моль H_2O (по сравнению с 0.41 моль H_2O для недопированной фазы), как результат увеличения параметров решетки и возможности инкорпорирования больших концентраций OH^- групп в кислород-дефицитные блоки. Увеличение межатомных расстояний также способствовало увеличению кислород-ионного переноса. Фаза $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ способна к проявлению протонной проводимости в атмосферах с высокими парциальными давлениями паров воды ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \cdot 10^{-2}$ атм), ниже 500°C протонный перенос становился доминирующим.

Проведено сравнение ионных (O^{2-} , H^+) проводимостей исследуемой фазы $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и гексагонального перовскита $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, не содержащего вакансий бария. Установлено, что катионный дефицит способствует облегченному ионному транспорту как результат большего свободного объема миграции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 24-13-20026, <https://rscf.ru/project/24-13-20026/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi, T. and Iwahara, H., Solid-state ionic: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution, *Rev. Chem. Mineral*, 1980, vol. 17, no. 4, p. 243.
2. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., and Maeda, N., Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*, 1981, vol. 3, no. 4, p. 359.
3. Uchida, H., Maeda, N., and Iwahara, H., Steam concentration cell using a high temperature type proton conductive solid electrolyte, *J. Appl. Chem.*, 1982, vol. 12, p. 645.
4. Iwahara, H., Uchida, H., and Maeda, N., High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes, *J. Power Sources*, 1982, vol. 7, no. 3, p. 293.
5. 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.
6. Tarutin, A., Kasyanova, A., Lyagaeva, J., Vdovin, G., and Medvedev, D., Towards high-performance tubular-type protonic ceramic electrolysis cells with all-Ni-based functional electrodes, *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 40, p. 65.
7. Medvedev, D.A., Current drawbacks of proton-conducting ceramic materials: How to overcome them for real electrochemical purposes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2021, vol. 32, p. 100549.
8. Ярославцев, А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов. Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 125. [Yaroslavtsev, A.B., Solid electrolytes: main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 11, p. 1255.]
9. Kochetova, N., Animitsa, I., Medvedev, D., Demin, A., and Tsiakaras, P., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 73222.
10. Hyodo, J., Tsujikawa, K., Shiga, M., Okuyama, Y., and Yamazaki, Y., Accelerated discovery of proton-conducting perovskite oxide by capturing physicochemical fundamentals of hydration, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, no. 8, p. 2985.
11. Zhou, Y., Shiraiwa, M., Nagao, M., Fujii, K., Tanaka, I., Yashima, M., Baque, L., Basbus, J., Moggi, L., and Skinner, S., Protonic conduction in the BaNdInO_4 structure achieved by acceptor doping, *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 2139.
12. Shiraiwa, M., Kido, T., Fujii, K., and Yashima, M., High-temperature proton conductors based on the (110) layered perovskite BaNdScO_4 , *J. Mat. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 8607.
13. Troncoso, L., Arce, M.D., Fernandez-Diaz, M.T., Moggi, L.V., and Alonso, J.A., Water insertion and combined interstitial-vacancy oxygen conduction in the layered perovskites $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4+d}$, *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 6087.
14. 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.
15. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Pryakhina, V., Protonic transport in the new phases $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) with Ruddlesden-Popper structure, *Solid State Sci.*, 2020, vol. 101, p. 106121.
16. Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Electrical properties of new protonic conductors $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ with Ruddlesden-Popper structure, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1497.
17. 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.
18. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., $\text{Ba}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ co-doped layered perovskite BaLaInO_4 : the structure and ionic (O^{2-} , H^+) conductivity, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 16868.
19. Тарасова, Н.А., Галишева, А.О., Анимитца, И.Е., Корона, Д.В. Гидратация и состояние кислород-водо-

- родных групп в сложном оксиде $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ со структурой Раддлсдена–Поппера. Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 590. [Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., and Korona, D., Hydration and the state of oxygen–hydrogen groups in the complex oxide $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ with the Ruddlesden–Popper structure, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, vol. 94, p. 818.]
20. Тарасова, Н.А., Галишева, А.О., Анимита, И.Е., Дмитриева, А.А. Влияние донорного допирования на ионный (O^{2-} , H^+) транспорт в новых сложных оксидах $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ со структурой Раддлсдена–Поппера. Электрохимия. 2021. Т. 57. С. 564. [Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., and Dmitrieva, A., The Effect of donor doping on the ionic (O^{2-} , H^+) transport in novel complex oxides $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ with the Ruddlesden–Popper structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 962.]
 21. Murakami, T., Hester, J., and Yashima, M., High proton conductivity in $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, a hexagonal perovskite-related oxide with intrinsically oxygen-deficient layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, p. 11653.
 22. Shpanchenko, R.V., Abakumov, A.M., Antipov, E.V., Nistor, L., Van Tendeloo, G., and Amelinckx, S., Structural study of the new complex oxides $\text{Ba}_{5-y}\text{Sr}_y\text{R}_{2-x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1+x}\text{O}_{13+x/2}$ ($\text{R} = \text{Gd-Lu, Y, Sc}$), *J. Solid State Chem.*, 1995, vol. 118, p. 180.
 23. Matsuzaki, K., Saito, K., Ikeda, Y., Nambu, Y., and Yashima, M., High Proton Conduction in the Octahedral Layers of Fully Hydrated Hexagonal Perovskite-Related Oxides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2024, vol. 146, p. 18544.
 24. Andreev, R., Korona, D., Anokhina, I., and Animitsa, I., Proton and oxygen-ion conductivities of hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 11, p. 3944.
 25. Андреев, Р.Д., Анохина, И.А., Корона, Д.В., Гилев, А.Р., Анимита, И.Е. Транспортные свойства In^{3+} - и Y^{3+} -допированного гексагонального перовскита $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$. Электрохимия. 2023. Т. 59. С. 143. [Andreev, R.D., Anokhina, I.A., Korona, D.V., Gilev, A.R., and Animitsa, I.E., Transport properties of In^{3+} - and Y^{3+} -doped hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 190.]
 26. Andreev, R.D. and Animitsa, I.E., Protonic transport in the novel complex oxide $\text{Ba}_5\text{Y}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, *Ionics*, 2023, vol. 29, no. 11, p. 4647.
 27. Andreev, R.D., Korona, D.V., Vlasov, M.I., and Animitsa, I.E., Protonic ceramics $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ with the perovskite-related hexagonal structure for solid oxide fuel cells: synthesis, optical band gap and transport properties, *Ceramics International*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.227>
 28. Andreev, R. and Animitsa I., Transport properties of intergrowth structures $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ and $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$, *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, no. 6, p. 3978.
 29. Shannon, R., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Phys. Diff. Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, vol. 32, p. 751.
 30. Tarasova, N. and Animitsa, I., Materials $\text{Al}^{\text{II}}\text{InO}_4$ with Ruddlesden–Popper structure for electrochemical applications: relationship between ion (oxygen-ion, proton) conductivity, water uptake, and structural changes, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, p. 114.
 31. Чеботин, В.Н., Перфильев, М.В. *Электрохимия твердых электролитов*, М.: Химия, 1978. 313 с. [Chebotin, V.N. and Perfilov, M.V., *Electrochemistry of solid electrolytes* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1978. 313 p.]
 32. Sammells, A.F., Kendall, K.R., Navas, C., Thomas, J.K., Loye, H.C., Amsif, M., and Hayashi, H., Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 122, p. 1.

REFERENCES

1. Takahashi, T. and Iwahara, H., Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution, *Rev. Chem. Mineral*, 1980, vol. 17, no. 4, p. 243.
2. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., and Maeda, N., Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*, 1981, vol. 3, no. 4, p. 359.
3. Uchida, H., Maeda, N., and Iwahara, H., Steam concentration cell using a high temperature type proton conductive solid electrolyte, *J. Appl. Chem.*, 1982, vol. 12, p. 645.
4. Iwahara, H., Uchida, H., and Maeda, N., High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes, *J. Power Sources*, 1982, vol. 7, no. 3, p. 293.
5. 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.
6. Tarutin, A., Kasyanova, A., Lyagaeva, J., Vdovin, G., and Medvedev, D., Towards high-performance tubular-type protonic ceramic electrolysis cells with all-Ni-based functional electrodes, *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 40, p. 65.
7. Medvedev, D.A., Current drawbacks of proton-conducting ceramic materials: How to overcome them for real electrochemical purposes, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2021, vol. 32, p. 100549.
8. Yaroslavtsev, A.B., Solid electrolytes: main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 11, p. 1255.
9. Kochetova, N., Animitsa, I., Medvedev, D., Demin, A., and Tsiakaras, P., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 73222.
10. Hyodo, J., Tsujikawa, K., Shiga, M., Okuyama, Y., and Yamazaki, Y., Accelerated discovery of proton-con-

- ducting perovskite oxide by capturing physicochemical fundamentals of hydration, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, no. 8, p. 2985.
11. Zhou, Y., Shiraiwa, M., Nagao, M., Fujii, K., Tanaka, I., Yashima, M., Baque, L., Basbus, J., Moggi, L., and Skinner, S., Protonic conduction in the BaNdInO₄ structure achieved by acceptor doping, *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 2139.
 12. Shiraiwa, M., Kido, T., Fujii, K., and Yashima, M., High-temperature proton conductors based on the (110) layered perovskite BaNdScO₄, *J. Mat. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 8607.
 13. Troncoso, L., Arce, M.D., Fernandez-Diaz, 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+d}, *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 6087.
 14. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and conduction of protons in Ca, Sr, Ba-doped BaLaInO₄ with Ruddlesden-Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1668.
 15. 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 Sci.*, 2020, vol. 101, p. 106121.
 16. 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.
 17. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of BaLaInO₄ through Ti doping, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 5075.
 18. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Ba²⁺/Ti⁴⁺ co-doped layered perovskite BaLaInO₄: the structure and ionic (O₂⁻, H⁺) conductivity, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 16868.
 19. Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., and Korona, D., 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. A*, 2020, vol. 94, p. 818.
 20. Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., and Dmitrieva, A., The Effect of donor doping on the ionic (O₂⁻, H⁺) transport in novel complex oxides BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x} with the Ruddlesden-Popper structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 962.
 21. Murakami, T., Hester, J., and Yashima, M., High proton conductivity in Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃, a hexagonal perovskite-related oxide with intrinsically oxygen-deficient layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, p. 11653.
 22. Shpanchenko, R.V., Abakumov, A.M., Antipov, E.V., Nistor, L., Van Tendeloo, G., and Amelinckx, S., Structural study of the new complex oxides Ba_{5-y}Sr_yR_{2-x}Al₂Zr_{1+x}O_{13+x/2} (R = Gd-Lu, Y, Sc), *J. Solid State Chem.*, 1995, vol. 118, p. 180.
 23. Matsuzaki, K., Saito, K., Ikeda, Y., Nambu, Y., and Yashima, M., High Proton Conduction in the Octahedral Layers of Fully Hydrated Hexagonal Perovskite-Related Oxides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2024, vol. 146, p. 18544.
 24. Andreev, R., Korona, D., Anokhina, I., and Animitsa, I., Proton and oxygen-ion conductivities of hexagonal perovskite Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 11, p. 3944.
 25. Andreev, R.D., Anokhina, I.A., Korona, D.V., Gilev, A.R., and Animitsa, I.E., Transport properties of In³⁺- and Y³⁺-doped hexagonal perovskite Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 190.
 26. Andreev, R.D. and Animitsa, I.E., Protonic transport in the novel complex oxide Ba₅Y_{0.5}In_{1.5}Al₂ZrO₁₃, *Ionics*, 2023, vol. 29, no. 11, p. 4647.
 27. Andreev, R.D., Korona, D.V., Vlasov, M.I., and Animitsa, I.E., Protonic ceramics Ba₅In_{2-x}Y_xAl₂ZrO₁₃ with the perovskite-related hexagonal structure for solid oxide fuel cells: synthesis, optical band gap and transport properties, *Ceramics International*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.227>
 28. Andreev, R. and Animitsa, I., Transport properties of intergrowth structures Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃ and Ba₇In₆Al₂O₁₉, *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, no. 6, p. 3978.
 29. Shannon, R., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, vol. 32, p. 751.
 30. Tarasova, N. and Animitsa, I., Materials Al^{III}nInO₄ with Ruddlesden-Popper structure for electrochemical applications: relationship between ion (oxygen-ion, proton) conductivity, water uptake, and structural changes, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, p. 114.
 31. Chebotin, V.N. and Perfilov, M.V., *Electrochemistry of solid electrolytes* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1978. 313 p.
 32. Sammells, A.F., Kendall, K.R., Navas, C., Thomas, J.K., Loye, H.C., Amsif, M., and Hayashi, H., Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 122, p. 1.