

УДК 541.6+544.1

## КИСЛОРОДНО-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ИЗОВАЛЕНТНО-ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ $\text{BaLaInO}_4$ <sup>1</sup>

© 2023 г. А. О. Бедарькова<sup>a, b, \*</sup>, П. В. Черемисина<sup>a, b</sup>, Е. В. Абакумова<sup>a, b</sup>, И. С. Федорова<sup>b</sup>,  
К. Г. Давлетбаев<sup>a, b</sup>, Н. А. Тарасова<sup>a, b</sup>, И. Е. Анимца<sup>a, b</sup>

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

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

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

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

В работе изучена кислородно-ионная проводимость изовалентно-допированных сложных оксидов, характеризующихся структурой Раддлсдена–Поппера. Путем замещения в La-подрешетке впервые получен образец  $\text{BaLa}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{InO}_4$ , исследованы его транспортные свойства. Приведена сравнительная характеристика результатов с данными для образцов, полученных ранее при изовалентном замещении в In-подрешетке  $\text{BaLaInO}_4$ . Показано, что введение допанта приводит к росту вклада кислородно-ионной составляющей проводимости, а также к увеличению общей электропроводности вплоть до ~2 порядков величины.

**Ключевые слова:** структура Раддлсдена–Поппера,  $\text{BaLaInO}_4$ , изовалентное допирование, кислород-ионная проводимость

**DOI:** 10.31857/S0424857023040035, **EDN:** ANZTXH

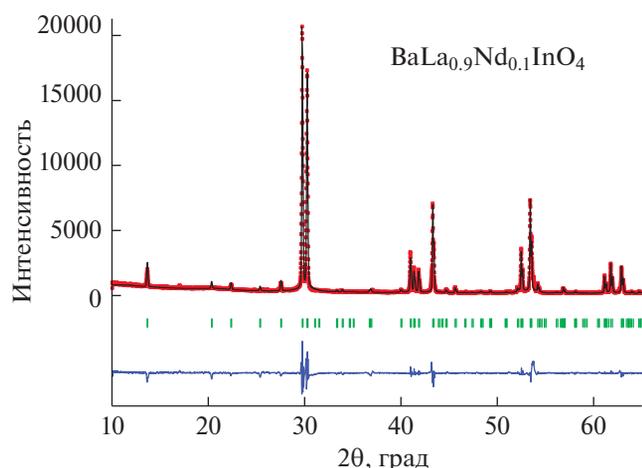
### ВВЕДЕНИЕ

Поиск сложнооксидных соединений с заданными свойствами, пригодных в качестве электродных и электролитных материалов в электрохимических устройствах, остается актуальным. В последние годы интерес многих ученых, занимающихся разработкой и созданием электродов, потенциально пригодных для использования в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), сфокусирован на соединениях со структурой слоистых перовскитов. Одними из наиболее перспективных считаются сложные оксиды на основе  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [1–5]. Можно предположить, что использование однотипных по структуре электродов и электролитов поможет решить одну из важных проблем при создании ТОТЭ. А именно, проблему их совместимости в электрохимическом устройстве.

Среди сложных оксидов, характеризующихся блочно-слоевой структурой Раддлсдена–Поппера и обладающих ионной проводимостью, известны соединения на основе  $\text{LaSrInO}_4$  [6–10],

$\text{BaNdInO}_4$  [11–16] и  $\text{BaLaInO}_4$  [17, 18]. Ранее нами установлено, что акцепторное и донорное допирование катионных подрешеток  $\text{BaLaInO}_4$  позволяет увеличить ионную проводимость до 1.5 порядка величины [19–21]. Данное явление было объяснено влиянием двух факторов: 1) концентрационного, а именно образованием дополнительных заряженных кислородных дефектов (кислородных вакансий и междоузельного кислорода в случаях акцепторного и донорного допирования соответственно); 2) геометрического, заключающегося в расширении межслоевого пространства в структуре, облегчающего транспорт заряженных частиц. Выявить доминирующий фактор удалось методом изовалентного допирования In-подрешетки  $\text{BaLaInO}_4$ . Поскольку введение ионов того же заряда ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) вместо  $\text{In}^{3+}$  не создает кислородных дефектов, то наблюдаемое увеличение значений проводимости (до 2 порядков величины для Y-допированных соединений) можно объяснить только влиянием геометрического фактора [22, 23]. Остается неясным, будут ли наблюдаемые закономерности проявляться при изовалентном допировании La-подрешетки  $\text{BaLaInO}_4$ .

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ , на которой показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе представлено исследование физико-химических свойств сложного оксида  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ , полученного при изовалентном замещении части ионов  $\text{La}^{3+}$  на ионы  $\text{Nd}^{3+}$ . Проведена его рентгенофазовая аттестация, оценена морфология поверхности порошкового образца, исследованы транспортные свойства при варьировании внешних параметров окружающей среды ( $T$ ,  $p\text{O}_2$ ). Обобщены и сделаны выводы результатов исследования по изовалентному допированию сложного оксида  $\text{BaLaInO}_4$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложного оксида  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  проводили твердофазным методом из предварительно осушенных оксидов и карбонатов соответствующих металлов на воздухе при ступенчатом повышении температуры. Отжиг проводили с 800 до 1300°C с шагом 100°C и выдержкой 24 ч при промежуточных перетираниях в агатовой ступке в среде этилового спирта.

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

Морфология порошкообразного образца была изучена с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Thermo Scientific “Phenom” Pharos.

Электропроводность исследуемого образца изучалась в атмосфере пониженной влажности

(“сухая атмосфера”). Необходимое значение влажности задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа  $\text{CO}_2$  из воздуха с использованием реактива “Аскарит”. Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Для измерений электрических свойств образец  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  готовили в виде таблетки, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 24 ч. Плотность образца составила ~90–93%. Припекание платиновых электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 ч.

Изучение электропроводности при варьировании температуры либо парциального давления кислорода в газовой фазе проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц–1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-1000P. Измерения температурных зависимостей электропроводности проводили с предварительной изотермической выдержкой в течение 60 мин при 900°C и дальнейшим охлаждением до 300°C со скоростью 1°C/мин. Для варьирования парциального давления кислорода  $p\text{O}_2$  в газовой фазе использовались кислородные насос и датчик из керамики Y-стабилизированного  $\text{ZrO}_2$ . Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с  $T$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$ ,  $p\text{O}_2$  в атмосферах воздуха и аргона. Для расчетов брались значения сопротивления, полученные при фиксировании постоянства значений во времени.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры сложного оксида  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  методом РФА показало, что образец был получен однофазным и являлся структурным недопированным  $\text{BaLaInO}_4$ . Результаты полнопрофильного анализа  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  приведены на рис. 1.

Синтезированный образец характеризуется ромбической симметрией с пространственной группой  $Pbca$ . Параметры и объем элементарной ячейки, полученные при обработке рентгенограммы, приведены в табл. 1. Для сравнения в таблице также приведены данные, полученные ранее для образцов, полученных методом изовалентного допирования подрешетки индия в сложном оксиде  $\text{BaLaInO}_4$ .

Несмотря на меньший ионный радиус  $\text{Nd}^{3+}$  относительно ионов  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.163 \text{ \AA}$  [24]), замещение части ионов лантана на неодим приводит к росту параметра  $a$ , параметры  $b$  и  $c$  при этом изменяются незначительно. Объем

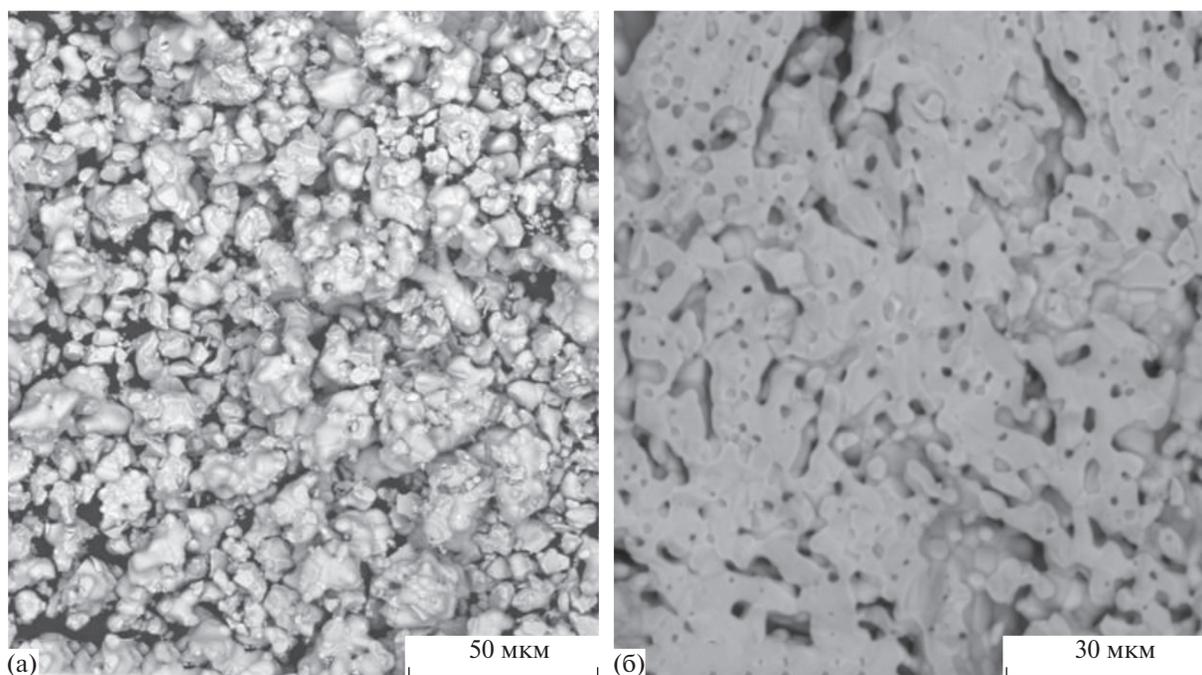
**Таблица 1.** Параметры и объем ячейки сложных оксидов  $\text{BaLaInO}_4$ ,  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  [22] и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$  [23]

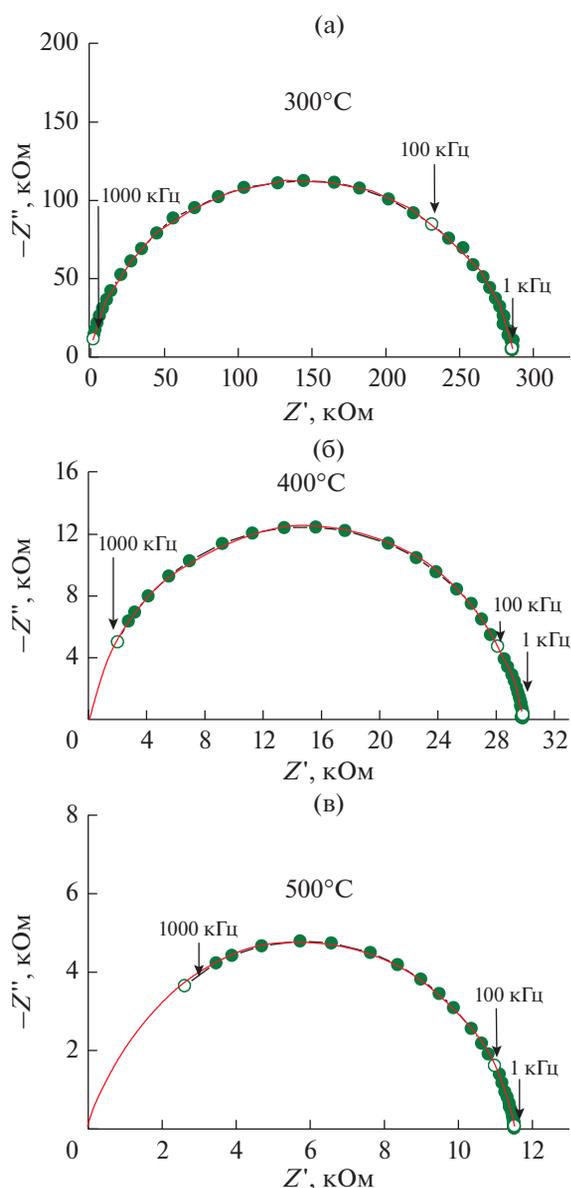
Образец	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>
$\text{BaLaInO}_4$	12.932(3)	5.906(0)	5.894(2)	450.19(5)
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$	12.948(5)	5.907(2)	5.903(5)	451.55(7)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ [22]	12.951(9)	5.895(1)	5.883(2)	449.19(8)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ [23]	12.969(1)	5.937(9)	5.911(6)	455.24(7)

элементарной ячейки увеличивается. Подобная закономерность в увеличении параметра  $a$  наблюдалась также при изовалентном замещении в In-подрешетке для образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  [22], где ионный радиус  $\text{Sc}^{3+}$  несколько меньше ионного радиуса  $\text{In}^{3+}$  ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$  Å,  $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.745$  Å [24]). Однако в этом случае наблюдалось уменьшение параметров  $b$  и  $c$ , и в целом объема элементарной ячейки. При изовалентном замещении  $\text{Y}^{3+}$ , характеризующегося большим по значению ионным радиусом, чем  $\text{In}^{3+}$ , происходило увеличение параметров и объема ячейки [23]. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что изовалентное замещение катионных подрешеток ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) сложного оксида  $\text{BaLaInO}_4$  ионами различной природы, независимо от их радиуса, приводит к росту параметра  $a$ , т.е., к расширению межслоевого расстояния в блочно-слоевой структуре. Аналогичный эффект увеличения параметра  $a$  при введении иона-допанта меньшего радиуса

был выявлен для донорно-допированных сложных оксидов на основе  $\text{BaLaInO}_4$  [18].

Изучение морфологии поверхности образца  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  было выполнено с использованием метода сканирующей электронной микроскопии совместно с энергодисперсионным анализом. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения порошка и скола керамического образца. Как видно, образец состоит из зерен неправильной округлой формы размером  $\sim 3$ – $5$  мкм, образующих агломераты размером до 15 мкм. В межзеренной области не выявлено примесных фаз. Соотношение катионов, полученное при ЭДС-анализе скола керамического образца, хорошо коррелирует со значениями, рассчитанными теоретически. Так, содержание Ba в образце составляет 33.3–33.6 ат. % (теор. 33.3 ат. %), содержание La 29.8–30.3 ат. % (теор. 30.0 ат. %), содержание Nd 2.9–3.2 ат. % (теор. 3.3 ат. %) и содержание In 33.2–33.7 ат. % (теор. 33.4 ат. %).

**Рис. 2.** СЭМ-изображения (а) поверхности порошка и (б) скола керамического образца  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ .



**Рис. 3.** Годографы импеданса для образца  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  в атмосфере сухого аргона при температурах (а) 300, (б) 400 и (в) 500°C.

Для того, чтобы исключить возможное влияние паров воды из атмосферы на общую проводимость образца, исследования электропроводности проводились в атмосфере с контролируемой влажностью. На рис. 3 приведены типичные годографы импеданса для состава  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  в атмосфере сухого аргона при температурах 300, 400 и 500°C. Для расчета величины электропроводности брали значения сопротивления, полученные при пересечении полуокружности, выходящей из нуля, с осью абсцисс.

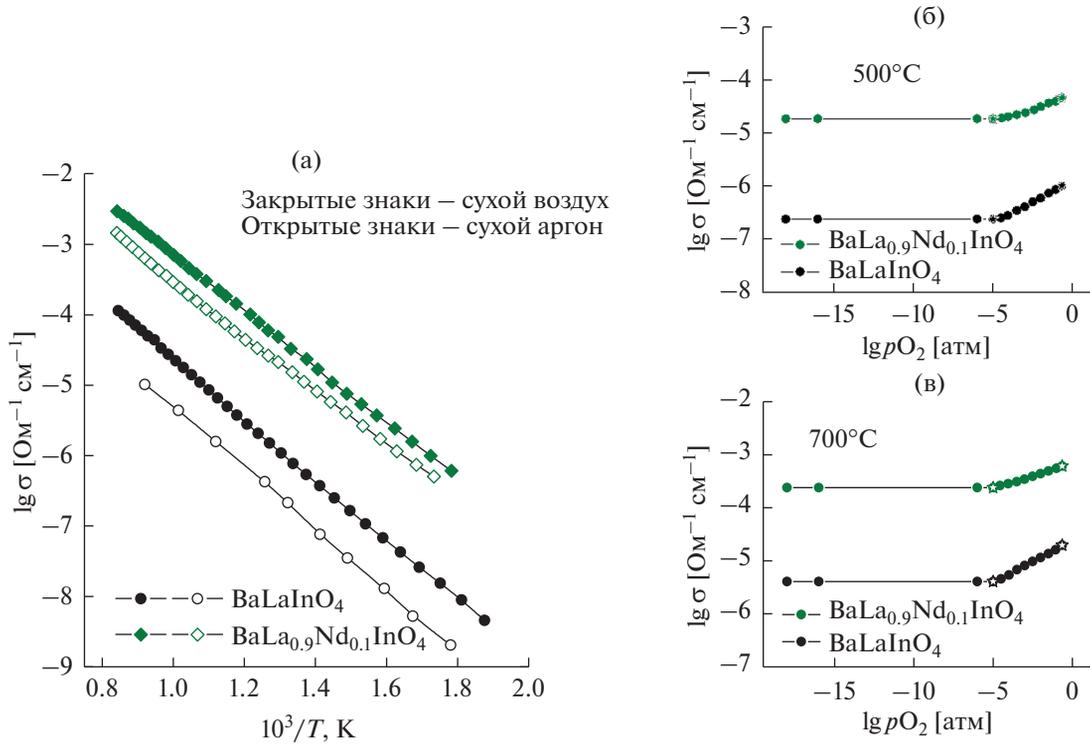
Измерения температурных зависимостей общей электропроводности проводили при различ-

ных значения  $p\text{O}_2$ . Ранее было установлено, что сложный оксид  $\text{BaLaInO}_4$  является смешанным ионно-электронным проводником на воздухе [25]. Исходя из этого, измерения электрических свойств проводились не только в атмосфере сухого воздуха ( $p\text{O}_2 = 0.21$  атм), но и в атмосфере сухого аргона ( $p\text{O}_2 \sim 10^{-5}$  атм). На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности допированного  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  и недопированного  $\text{BaLaInO}_4$  в атмосферах с различным  $p\text{O}_2$ , а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода.

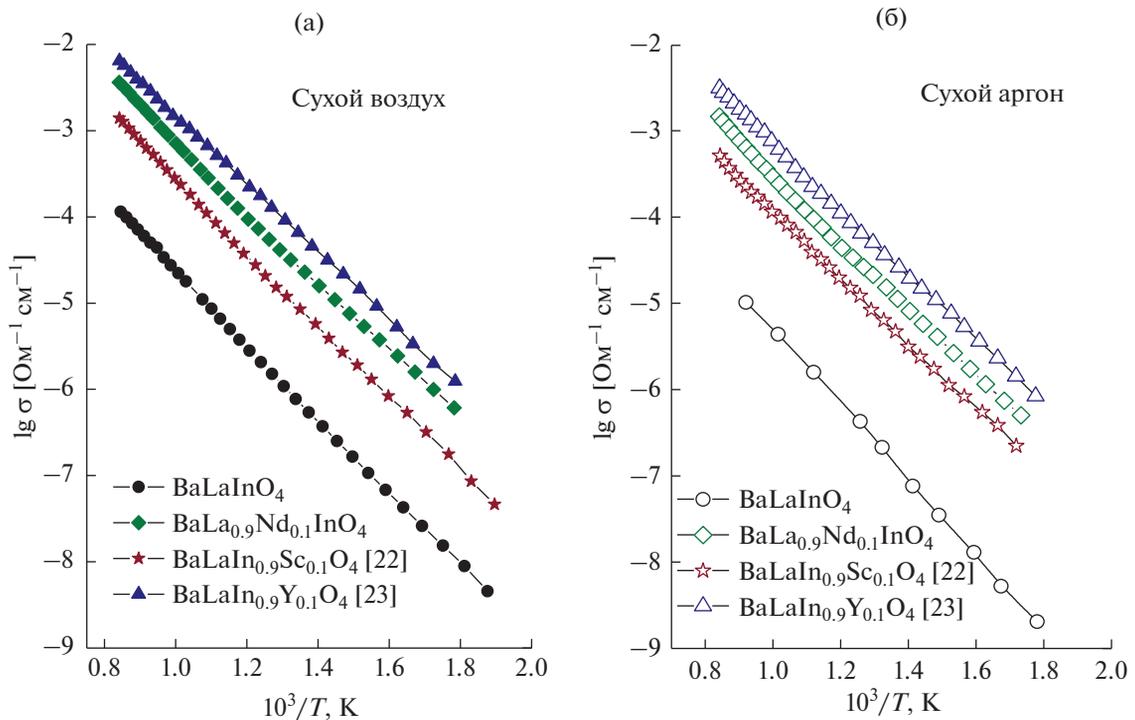
Как видно, значения проводимости для Nd-допированного образца выше на  $\sim 1.5$  порядка величины в атмосфере сухого воздуха по сравнению со значениями для недопированного  $\text{BaLaInO}_4$ . В атмосфере сухого аргона (т.е., при пониженном значении  $p\text{O}_2$ , в условиях доминирования кислородно-ионной проводимости) различие в величинах проводимости достигает  $\sim 2$  порядка величины в области низких температур. При этом допированный образец  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ , как и недопированный, характеризуется смешанным ионно-электронным характером проводимости во всем исследуемом температурном интервале. Смешанный характер проводимости на воздухе (0.21 атм) также подтверждается наличием наклона на зависимостях электропроводности от парциального давления кислорода, представленных на рис. 4б и 4в. При этом значения, полученные в атмосфере сухого аргона, соответствуют точке на плато, отвечающего области кислородно-ионной проводимости. Иными словами, значения проводимости, полученные в атмосфере сухого аргона, соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости.

На рис. 5 приведены температурные зависимости проводимости исследуемого соединения  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  в сравнении с образцами, полученными путем изовалентного допирования In-подрешетки  $\text{BaLaInO}_4$  в атмосфере сухого воздуха (общая проводимость, рис. 4а) и в атмосфере сухого аргона (кислородно-ионная проводимость, рис. 4б). Из рисунка видно, как в случае допирования подрешетки индия, так и лантана, введение допанта приводило к росту значений электропроводности.

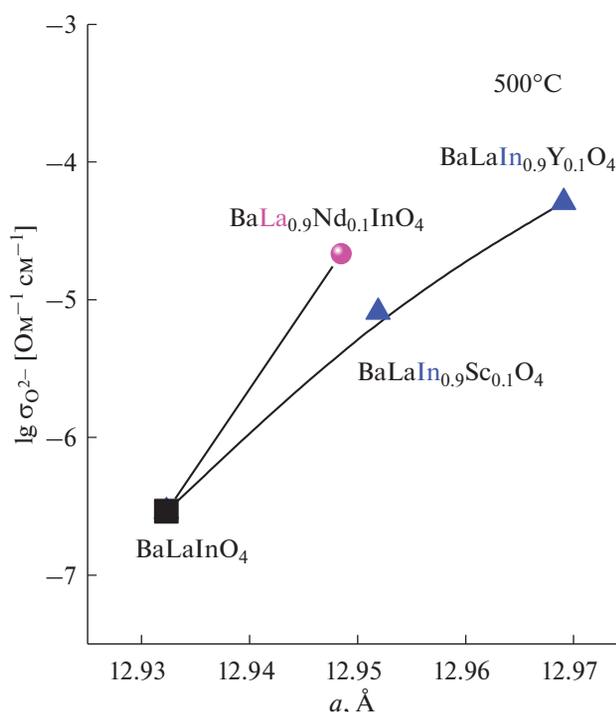
Используя данные проводимости, полученные для ранее исследованных изовалентно-допированных образцов в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона, был рассчитан вклад кислородно-ионной проводимости в общую проводимость при различных температурах (табл. 2). Доля кислородно-ионной проводимости была рассчитана как отношение значений проводимости в сухом аргоне к значениям проводимости, полученным в атмосфере сухого воздуха. Ошибка определения



**Рис. 4.** (а) Температурные зависимости электропроводности для образцов  $\text{BaLaInO}_4$  и  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  в атмосфере сухого воздуха (закрытые знаки) и сухого аргона (открытые знаки), а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода (закрытые знаки) и значения электропроводности, полученные при измерении температурных зависимостей (открытые знаки) при (б) 500 и (в) 700°C.



**Рис. 5.** Температурные зависимости проводимости для  $\text{BaLaInO}_4$ ,  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  [22] и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$  [23] в атмосферах сухого воздуха (а) и сухого аргона (б).



**Рис. 6.** Зависимость кислородно-ионной проводимости от параметра элементарной ячейки для составов  $\text{BaLaInO}_4$ ,  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ .

обусловлена погрешностью измерений методом электрохимического импеданса, которая составляет 0.3–0.5%

Для недопированного сложного оксида  $\text{BaLaInO}_4$  доля кислородно-ионного переноса составляет 20% во всем температурном интервале. Изовалентное допирование в обеих подрешетках позволяет увеличить долю кислородно-ионного транспорта до 40% для Nd-допированного образца, и до 50% для Y-допированного. При этом для Sc-допированного образца доля кислородно-ионной проводимости возрастает с уменьшением температуры, достигая значения ~80%.

**Таблица 2.** Доля кислородно-ионной проводимости (%) для  $\text{BaLaInO}_4$  и изовалентно-допированных соединений на его основе в сухом воздухе

Состав	900°C	500°C	300°C
$\text{BaLaInO}_4$	20%	20%	20%
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$	40%	40%	40%
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ [22]	35%	60%	80%
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$ [23]	50%	50%	50%

Используя ранее полученные данные по общей электропроводности для образцов  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  [22] и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_4$  [23], были рассчитаны значения кислородно-ионной проводимости. На рис. 6 приведена зависимость значений кислородно-ионной проводимости от параметра  $a$ .

Несмотря на природу иона-допанта и тип подрешетки, наблюдается закономерность увеличения кислородно-ионной проводимости с ростом параметра  $a$  элементарной ячейки, т.е. с увеличением межслоевого расстояния в структуре Раддлесдена–Поппера. В целом, можно заключить, что изовалентное допирование является перспективным методом для улучшения электротранспортных характеристик блочно-слоевых сложных оксидов на основе  $\text{BaLaInO}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено изовалентное допирование ионами  $\text{Nd}^{3+}$  La-подрешетки сложного оксида  $\text{BaLaInO}_4$ . Образец состава  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$  был получен однофазным и являлся изоструктурным недопированному образцу. Несмотря на меньший радиус Nd, происходит увеличение параметра  $a$ , что коррелирует с ранее полученными результатами по изовалентному допированию In-подрешетки  $\text{BaLaInO}_4$ . Полученный  $\text{BaLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_4$ , как и  $\text{BaLaInO}_4$ , является смешанным (ионно-электронным) проводником, при этом значения электропроводности допированного образца выше на ~1.5 порядка величины. Установлено, что изовалентное допирование обеих катионных подрешеток ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ )  $\text{BaLaInO}_4$  увеличивает долю кислородно-ионного транспорта с 20 до 60% при 500°C. Геометрический фактор, т.е. увеличение межслоевого расстояния в блочно-слоевой структуре, является значимым фактором при увеличении кислородно-ионной проводимости.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 22-79-10003.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarutin, A., Gorshkov, Yu., Bainov, A., Vdovin, G., Vylkov, A., Lyagaeva, J., and Medvedev, D., Barium-doped nickelates  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as promising electrode materials for protonic ceramic electrochemical cells, *Ceramics Int.*, 2020, vol. 46, p. 24355.

2. Tarutin, A., Lyagaeva, J., Farlenkov, A., Plaksin, S., Vdovin, G., Demin, A., and Medvedev, D., A Reversible Protonic Ceramic Cell with Symmetrically Designed  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Based Electrodes: Fabrication and Electrochemical Features, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 118.
3. Bassat, J.M., Burriel, M., Wahyudi, O., Castaing, R., Ceretti, M., Veber, P., Weill, I., Villesuzanne, A., Grenier, J.C., and Paulus, W., Anisotropic oxygen diffusion properties in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  single crystals, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 26466.
4. Lee, D., Grimaud, A., Crumlin, E.J., Mezghani, K., Habib, M.A., Feng, Z.X., Hong, W.T., Biegalski, M.D., Christen, H.M., and Shao-Horn, Y., Strain influence on the oxygen electrocatalysis of the (100)-oriented epitaxial  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  thin films at elevated temperatures, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 18789.
5. Boehm, E., Bassat, J.M., Dordor, P., Mauvy, F., Grenier, J.C., and Stevens, P., Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 2717.
6. Troncoso, L., Alonso, J.A., and Aguadero, A., Low activation energies for interstitial oxygen conduction in the layered perovskites  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{InO}_{4+\delta}$ , *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 17797.
7. Troncoso, L., Mariño, C., Arce, M.D., and Alonso, J.A., Dual Oxygen Defects in Layered  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4+\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3$ ) Oxide-Ion Conductors: A Neutron Diffraction Study, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1624.
8. Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M., and Nakata, Sh., Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2002, vol. 149, p. 53.
9. Troncoso, L., Alonso, J.A., Fernández-Díaz, M.T., and Aguadero, A., Introduction of interstitial oxygen atoms in the layered perovskite  $\text{LaSrIn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$  system ( $\text{B} = \text{Zr}, \text{Ti}$ ), *Solid State Ionics*, 2015, vol. 282, p. 82.
10. 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  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4+\delta}$ , *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 6087.
11. Fujii, K., Esaki, Y., Omoto, K., Yashima, M., Hoshikawa, A., Ishigaki, T., and Hester, J.R., New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials  $\text{NdBaInO}_4$ , *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 2488.
12. Fujii, K., Shiraiwa, M., and Esaki, Y., Improved oxide-ion conductivity of  $\text{NdBaInO}_4$  by Sr doping, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 11985.
13. Ishihara, T., Yan, Yu, Sakai, T., and Ida, Sh., Oxide ion conductivity in doped  $\text{NdBaInO}_4$ , *Solid State Ionics*, 2016, vol. 288, p. 262.
14. Yang, X., Liu, Sh., Lu, F., Xu, J., and Kuang, X., Acceptor Doping and Oxygen Vacancy Migration in Layered Perovskite  $\text{NdBaInO}_4$ -Based Mixed Conductors, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 6416.
15. Fujii, K. and Yashima, M., Discovery and development of  $\text{BaNdInO}_4$  – A brief review, *J. Ceram. Soc. JAPAN*, 2018, vol. 126, p. 852.
16. Zhou, Yu, Shiraiwa, M., Nagao, M., Fujii, K., Tanaka, I., Yashima, M., Baque, L., Basbus, J.F., Moggi, L.V., and Skinner, S.J., Protonic Conduction in the  $\text{BaNdInO}_4$  Structure Achieved by Acceptor Doping, *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 2139.
17. Korona, D.V., Obrubova, A.V., Kozlyuk, A.O., and Animitsa, I.E., Hydration and Proton Transport in  $\text{BaCa}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$  ( $x = 0.1$  and  $0.2$ ) Phases with Layered Structure, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 92, p. 1727.
18. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and Conduction of Protons in Ca, Sr, Ba-Doped  $\text{BaLaInO}_4$  with Ruddlesden–Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1668.
19. 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.
20. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of  $\text{BaLaInO}_4$  through Ti doping, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 5075.
21. Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Effect of acceptor and donor doping on the state of protons in block-layered structures based on  $\text{BaLaInO}_4$ , *Solid State Comm.*, 2021, vol. 323, p. 14093.
22. Tarasova, N.A., Galisheva, A.O., Animitsa, I.E., and Lebedeva, E.L., Oxygen-ion and proton transport in Sc-doped layered perovskite  $\text{BaLaInO}_4$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1008.
23. Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., Anokhina, I., Gilev, A., and Cheremisina, P., Novel mid-temperature  $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$  doped proton conductors based on the layered perovskite  $\text{BaLaInO}_4$ , *Ceramics Int.*, vol. 48, p. 15677.
24. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, p. 751.
25. Tarasova, N. and Animitsa, I., Materials  $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$  with Ruddlesden–Popper structure for electrochemical applications: relationship between ion (oxygen-ion, proton) conductivity, water uptake and structural changes, *Materials*, 2022, vol. 15, p. 114.