

УДК 544.6.018.42-16

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА-ДОПАНТА (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ Ba<sub>4</sub>In<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>11</sub><sup>1</sup>

© 2019 г. Н. А. Тарасова<sup>а</sup>, \*, А. О. Галишева<sup>а</sup>, И. Е. Анимца<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

После доработки 24.10.2018 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

В работе проведен анализ влияния F<sup>-</sup>- и Cl<sup>-</sup>-допирования на транспортные свойства протонного проводника Ba<sub>4</sub>In<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. Установлено, что галогензамещенные фазы способны к интеркаляции воды и проявлению протонного переноса. Показано, что введение малых концентраций галогенид-ионов приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости.

**Ключевые слова:** перовскит, анионное допирование, гетеровалентное допирование, ионная проводимость, протонная проводимость

**DOI:** 10.1134/S0424857019080152

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современного материаловедения является исследование и разработка новых протонпроводящих электролитов, обладающих комплексом функциональных свойств – высокими и стабильными значениями протонной проводимости, химической и механической стойкостью. Такие системы могут найти применение в качестве электролитической мембраны в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) (500–700°C), являющихся перспективными и экологически безопасными источниками энергии высокой эффективности [1–4].

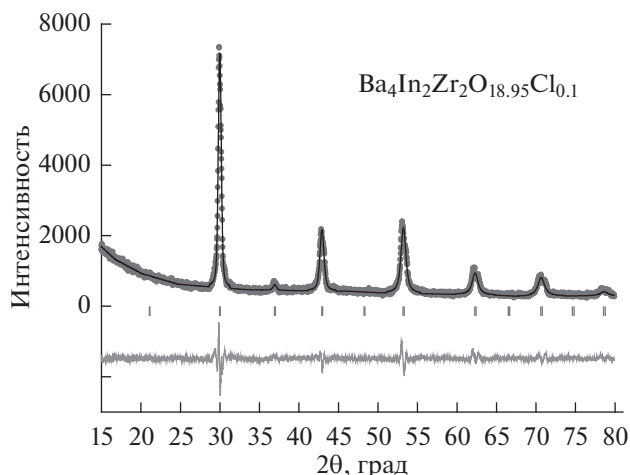
Одним из путей создания материалов с высокой протонной проводимостью в области средних температур является модифицирование фаз, характеризующихся структурным разупорядочением кислородной подрешетки. В таких соединениях вакансии кислорода генетически присущи структуре, поэтому их следует рассматривать как незанятые кристаллографические позиции. Возможность поглощения воды из газовой фазы с последующей генерацией протонных носителей тока определяется кристаллохимическим фактором, поскольку процесс гидратации сопровождается

трансформацией координационно-ненасыщенных полиэдров в октаэдры.

Наиболее распространенным способом оптимизации транспортных свойств таких материалов является изо- и гетеровалентное допирование катионных подрешеток [5–10]. Новым направлением оптимизации свойств кислородно-ионных и протонных проводников с перовскитоподобной структурой является метод анионного гетеровалентного допирования. Так, в литературе описан эффект роста электропроводности при малых концентрациях допанта для фтор- и хлорзамещенных фаз на основе браунмиллерита Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и двойного перовскита Ba<sub>2</sub>CaNbO<sub>5,5</sub> [11–13]. Однако комплексного анализа влияния степени разупорядочения кислородной подрешетки, концентрации вакансий кислорода и природы галогена-допанта на основные параметры кислородно-ионного и протонного переноса (концентрация и подвижность носителей заряда, взаимодействие кислородной и протонной подсистем) до настоящего времени не проводилось.

В настоящей работе впервые получены фтор- и хлорзамещенные составы Ba<sub>4</sub>In<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>10,9</sub>F<sub>0,1</sub> и Ba<sub>4</sub>In<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>10,9</sub>Cl<sub>0,1</sub> на основе протонного проводника Ba<sub>4</sub>In<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, характеризующегося структурой одинарного перовскита [14]; выполнено исследование их транспортных свойств, установлено влияние природы галогена-допанта на подвижность ионов кислорода и протонов.

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



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{18.95}\text{Cl}_{0.1}$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300°C) и многократных перетираниях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч. Состав  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  синтезирован для сравнения по аналогичной схеме.

Рентгенографический анализ 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 поверхности порошковых и таблетированных образцов и локальный химический состав исследовались с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), а также электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микро-анализатора JEOL JED-2300. Используемые стандарты (образцы сравнения)  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ , Zr, InAs,  $\text{SiO}_2$  (стандарт на кислород). Предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) составлял ~0.5 ат. %, ошибка измерения концентрации  $\pm 2\%$ .

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolus (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ),

дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия МС), в интервале температур 25–1000°C и скоростью нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ . Перед измерениями образцы подвергались термической обработке во влажной атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$  атм) путем медленного охлаждения от 1000 до 200°C со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$  с целью получения гидратированных форм образцов.

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия KBr ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$  атм). Сухую атмосферу 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, для влажной атмосферы – с помощью 20%-ного раствора NaOH, для сухой – с использованием реактива “Аскарит”. Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 24 ч. Плотность образцов составляла ~90–93%. Припекание платиновых электродов проводили при температуре 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 Elinx Z-1000P. 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 Zview software fitting.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что составы  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  являются однофазными, характеризуются структурой одинарного перовскита (пространственная группа  $Pm3m$ ) и изоструктурны матричному составу  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ . В качестве примера обработки рентгенограммы методом полнопрофильного анализа на рис. 1 представлены результаты для образца  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ .

Параметры  $a$  элементарной ячейки составляли 4.203(5) Å и 4.205(2) Å для фтор- и хлорзамещенного составов соответственно. Для недопированного образца  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  параметр  $a$  составлял 4.204(3) Å, что хорошо соотносится с ранее полу-

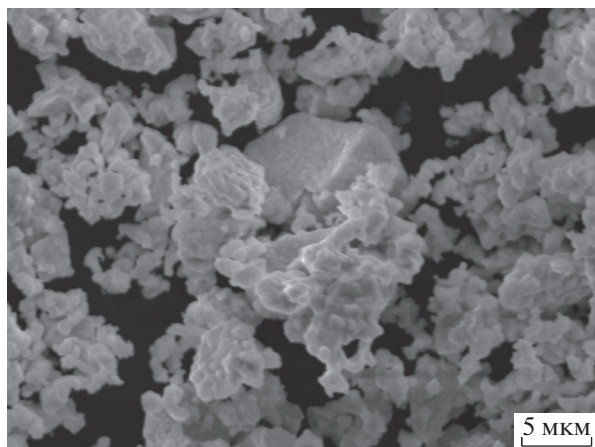


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности для порошка  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ .

ченными данными [14]. Как видно, введение в кислородную подрешетку иона с меньшим радиусом ( $\text{F}^-$ ) приводит к уменьшению параметров ячейки, а введение иона с большим радиусом ( $\text{Cl}^-$ ) – к увеличению параметров ( $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$  [15]).

Морфология поверхности порошковых образцов была изучена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что порошки состояли из пористых агломератов неправильной формы размером 5–10 мкм, состоящих из мелких частиц ~1 мкм, в межзеренной области не выявлено наличие примесных фаз. Для определения химического состава были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца. На рис. 2 представлено изображение поверхности образца  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  в отраженных электронах.

Анализ химического состава проводился на сколах таблетированных образцов. Колебания состава по металлическим компонентам не превышали 1%, наблюдалось равномерное распределение элементов. Результаты исследования элементного состава приведены в табл. 1. Как видно, наблюдалось хорошее соответствие зашифрованного (теоретического) состава и составов, полученных после твердофазного синтеза.

Для определения возможности диссоциативного поглощения воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  были проведены термические и масс-спектрометрические исследования. По убыли массы гидратированных составов была определена степень гидратации. Для удобства сравнения данные приведены в пересчете на

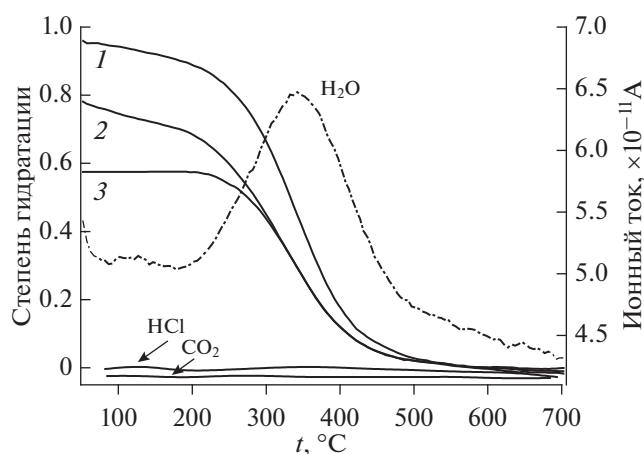


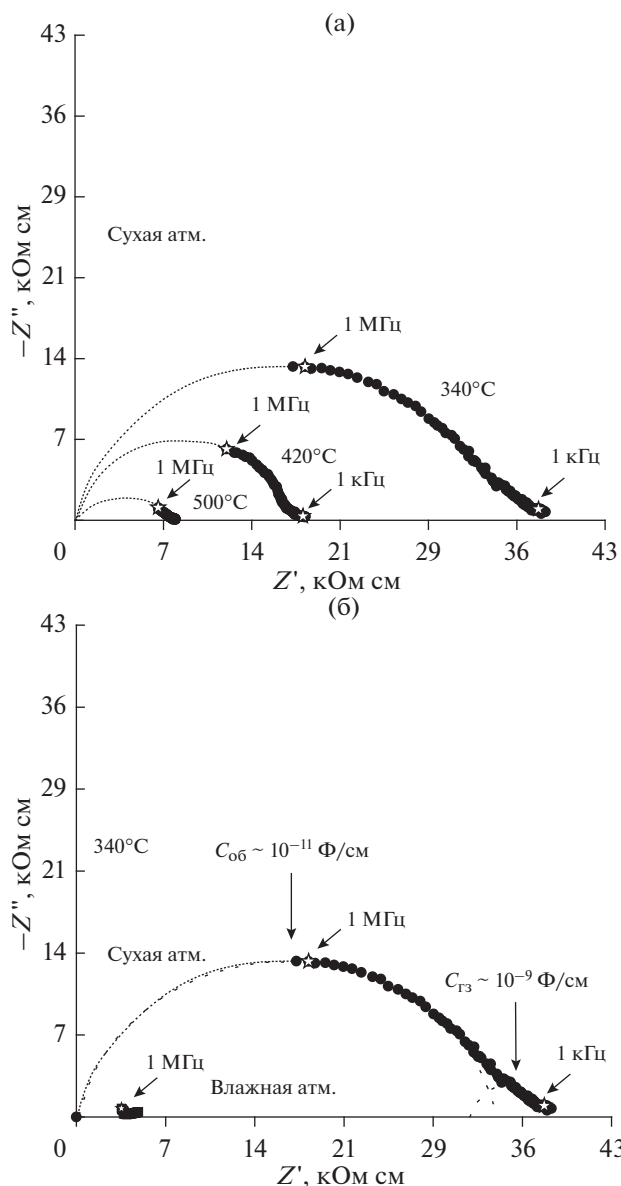
Рис. 3. Данные термогравиметрии для образцов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2) и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (3), а также данные масс-спектрометрии для образца  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

число молей воды на формульную единицу сложного оксида (рис. 3). Совместно с ТГ-кривыми представлены результаты масс-спектрометрии для состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 250–500°C, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом  $\text{H}_2\text{O}$ . Выделения других возможных летучих веществ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ) не было обнаружено.

Иными словами, исследуемые в работе галогензамещенные перовскиты  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  способны к поглощению воды из газовой фазы. Однако введение допанта приводит к снижению степени гидратации относительно матричного состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ . Можно предположить, что, как и для ранее изученных галогензамещенных составов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{CaNbO}_{5.5}$ , введение галогенид-ионов приводит к образованию галогенсодержащих полиэдров  $[(\text{In}/\text{Zr})\text{O}_3\text{F}]/[(\text{In}/\text{Zr})\text{O}_3\text{Cl}]$ , не способных к

Таблица 1. Содержание элементов в образце  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  (1 – теоретические значения, мас. %; 2 – экспериментальные значения, мас. %)

Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %	
	1	2
Ba	55.26	54.77–55.73
In	8.06	8.34–7.83
Zr	18.70	18.21–19.05
O	17.62	18.30–17.12
Cl	0.36	0.38–0.27

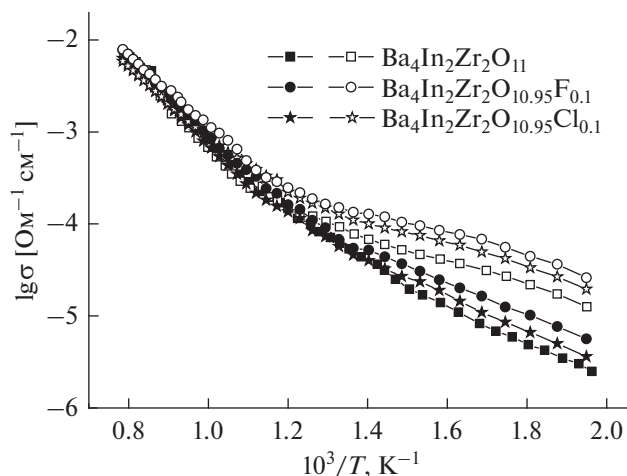


**Рис. 4.** Эволюция годографов импеданса для образца состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  в сухой атмосфере при различных температурах (а), а также в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосферах при  $300^\circ\text{C}$  (б).

трансформации в октаэдры при гидратации [12, 13].

Поскольку было установлено, что исследуемые галогензамещенные составы способны к интеркаляции воды и, как следствие, для них может быть реализована протонная проводимость, исследования электрических свойств проводились в атмосферах с контролируемой влажностью.

На рис. 4 приведены типичные годографы импеданса для состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  при варьировании температур в сухой атмосфере (рис. 4а), а



**Рис. 5.** Температурные зависимости общей электропроводности в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосферах для составов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ .

также в атмосферах различной влажности при  $340^\circ\text{C}$  (рис. 4б). На рис. 4б представлено разложение полуокружности на компоненты, отвечающие объемному ( $C_{об} \sim 10^{-11}$  Ф/см) и зернограничному ( $C_{гз} \sim 10^{-9}$  Ф/см) сопротивлению образца. В области низких частот наблюдалась слабо разрешенная, очень небольшая полуокружность, соответствующая электропроводности отклику. Для расчетов удельной проводимости использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции высокочастотной полуокружности на ось абсцисс.

Температурные зависимости общей электропроводности в атмосферах различной влажности для галогензамещенных и недопированного составов представлены на рис. 5. Как видно, полимеры проводимости галогензамещенных составов имеют вид, аналогичный зависимости, полученной для  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ . В области высоких температур ( $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) влияние допанта оказывает не столь значимое влияние на электропроводность по сравнению с более низкими температурами. Поскольку интерес представляет температурная область, где фазы потенциально способны к внедрению паров воды и проявлению протонного переноса, то дальнейшее обсуждение результатов (как в сухой, так и влажной атмосфере) будет касаться области температур  $T < 700^\circ\text{C}$ . Как видно, в сухой атмосфере для галогензамещенных составов при  $T < 700^\circ\text{C}$  наблюдается рост значений проводимости относительно матричного состава. Так как  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  характеризуется доминирующим ионным переносом при низких температурах (ниже  $600^\circ\text{C}$ ) [14], мы можем считать, что значения электропроводности для  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ , получен-

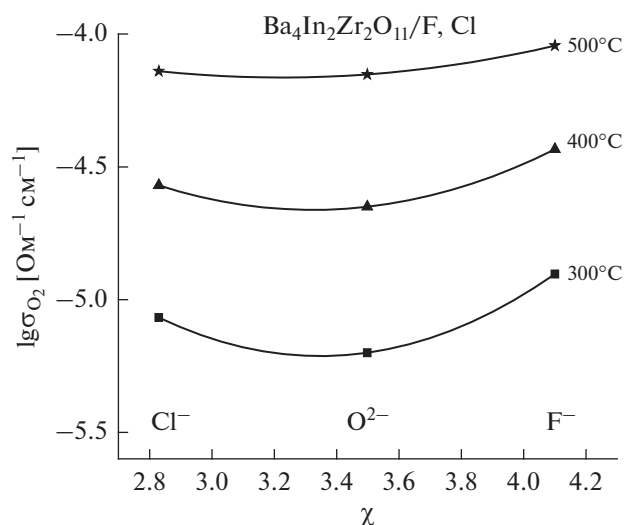


Рис. 6. Зависимости кислородно-ионной проводимости от электроотрицательности для составов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ .

ные в сухой атмосфере, соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости. Таким образом, можно заключить, что допирование как фтором, так и хлором перовскита  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости, которая увеличивается в ряду фаз  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ – $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ – $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ .

На рис. 6 представлены полученные данные в виде зависимости кислородно-ионной проводимости от электроотрицательности галогена (по Олреду–Рохову [16]) в сравнении с кислородом. Как видно, минимум на кривых соответствует значениям кислородной проводимости для матричного состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ , при этом не наблюдается корреляции с электроотрицательностью галогена. Очевидно, для малых концентраций допантов ни различия в геометрических (размерных) характеристиках, ни различия в электроотрицательностях галогенов-допантов и, соответственно, в изменении степени ионности связи М–О, не являются определяющими факторами, влияющими на кислородный транспорт. Можно предположить, что появление в кислородной подрешетке малых концентраций аниона иной природы, приводит к эффектам дополнительного электростатического отталкивания, и, как следствие, к увеличению подвижности вакансий кислорода, обуславливающей увеличение кислородной проводимости.

В области высоких температур (650–1000°C) влажность атмосферы не оказывает влияния на величину электропроводности. При  $T < 650^\circ\text{C}$  наблюдается рост значений проводимости во влажной атмосфере относительно значений в сухой атмосфере. Разница в величинах электропровод-

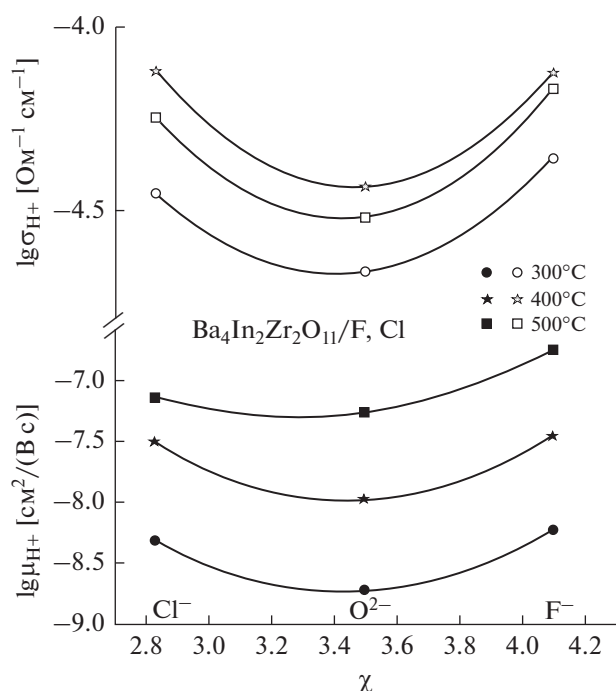


Рис. 7. Зависимости протонной проводимости и подвижности протонов от электроотрицательности для составов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ .

ности в сухой и влажной атмосферах достигает  $\sim 0.8$  порядка при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$ , что предполагает появление доминирующей протонной проводимости и подтверждается значением энергии активации  $E_a \sim 0.5$  эВ.

Для понимания механизма влияния допанта на протонную проводимость была рассчитана подвижность протонов:

$$\mu_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{H}^+} / Zec_{\text{H}^+}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{\text{H}^+}$  – протонная проводимость,  $Ze$  – заряд ( $Z = 1$ ),  $c_{\text{H}^+}$  – концентрация протонов. Значения  $\sigma_{\text{H}^+}$  были рассчитаны по разности значений проводимости во влажной и сухой атмосферах.

На рис. 7 представлены зависимости протонной проводимости и подвижности протонов от электроотрицательности элементов. Как видно, минимум на зависимостях соответствует значениям для матричного состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ , увеличение протонной проводимости обусловлено увеличением подвижности протонов.

Необходимо отметить, что для протонной проводимости наблюдается симбатная зависимость с кислородной проводимостью (рис. 6). Очевидно, динамика кислородной подрешетки влияет на подвижность протонов, поскольку перескок протона происходит на фоне колебаний системы атомов кислорода [17]. Другими словами, для гало-

ген-замещенных составов для  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  на основе двойного перовскита  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  увеличение подвижности протонов можно рассматривать как результат увеличения подвижности вакансий кислорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом твердофазного синтеза получены галогензамещенные перовскиты  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ , рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено, что данные фазы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонного переноса. Установлено, что введение небольших концентраций галогенид-ионов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости вследствие увеличения подвижности ионов кислорода и протонов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00006).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Iwahara, H., Asakura, Y., Katahira, K., and Tanaka, M., Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 168, p. 299.
- Tao, S. and Irvine, J.T.S., A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers, *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, p. 1581.
- Fabbri, E., Bi, L., Pergolesi, D., and Traversa, E., Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600°C with chemically stable proton-conducting electrolytes, *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, p. 195.
- Marrony, M. and Dailly, J., Proton Conducting Ceramic Cell as Energy Storage Device, *ECS Transactions*, 2017, vol. 78, p. 3349.
- Mather, G.C. and Islam, M.S., Defect and dopant properties of the  $\text{SrCeO}_3$ -based proton conductor, *Chemistry of Materials*, 2005, vol. 17, p. 1736.
- Trequattrini, F., Cordero, F., Deganello, F., La Parola, V., Roncari, E., and Sanson, A., Influence of doping on the structural transformations of the proton conducting perovskite  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Phenomena*, 2011, vol. 172–174, p. 1296.
- Han, D., Nose, Y., Shinoda, K., and Uda, T., Site selectivity of dopants in  $\text{BaZr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$ ) and measurement of their water contents and conductivities, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 213, p. 2.
- Wang, S., Chen, Y., Fang, S., Zhang, L., Tang, M., An, K., Brinkman, K.S., and Chen, F., Novel chemically stable  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82-x}\text{Y}_x\text{O}_{9-\delta}$  proton conductor: Improved proton conductivity through tailored cation ordering, *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 6, p. 2021.
- Choi, S.M., Lee, J.-H., Choi, M.-B., Hong, J., Yoon, K.J., Kim, B.-K., Lee, H.-W., and Lee, J.-H., Determination of electronic and ionic partial conductivities of  $\text{BaCeO}_3$  with Yb and in doping, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F789.
- Weston, L., Janotti, A., Cui, X.Y., Stampfl, C., and Van De Walle, C.G., Acceptor doping in the proton conductor  $\text{SrZrO}_3$ , *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 2017, vol. 19, p. 11485.
- Тарасова, Н.А., Анимитца, И.Е., Синтез, гидратация и электрические свойства хлорзамещенного браунмиллерита  $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ . *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 127. [Tarasova, N. and Animitsa, I., Synthesis, Hydration, and Electric Properties of Chlorine-Substituted Brownmillerite  $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 913.]
- Tarasova, N. and Animitsa I., The influence of anionic heterovalent doping on transport properties and chemical stability of F-, Cl-doped brownmillerite  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 739, p. 353.
- Tarasova, N. and Animitsa I., Anionic doping ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) as the method for improving transport properties of proton-conducting perovskites based on  $\text{Ba}_2\text{CaNbO}_{5.5}$ , *Solid State Ionics*, 2018, vol. 317, p. 21.
- Анимитца, И.Е., Догодаева, Е.Н., Нохрин, С.С., Косарева, О.А., Нейман, А.Я. Синтез, структура и электрические свойства кислород-дефицитных перовскитов  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ . *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 785. [Animitsa, I.E., Dogodaeva, E.N., Nokhrin, S.S., Kosareva, O.A., and Neiman, A.Ya., Synthesis, Structure, and Electric Properties of Oxygen-Deficient Perovskites  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  and  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 734.]
- Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, 1976, vol. A32, p. 751.
- Allred, A.L., Electronegativity values from thermochemical data, *J. Inorg. Nucl.Chem.*, 1961, vol. 7, p. 215.
- Kreuer, K.D., Proton-conducting oxides, *Ann. Rev. Mat. Res.*, 2003, vol. 33, p. 333.