

УДК 541.6+544.1

## КИСЛОРОД-ИОННЫЙ И ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В Sc-ДОПИРОВАННОМ СЛОИСТОМ ПЕРОВСКИТЕ BaLaInO<sub>4</sub><sup>1</sup>

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

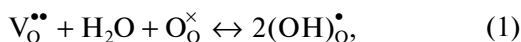
В работе проведен анализ влияния изовалентного допирования Sc<sup>3+</sup> → In<sup>3+</sup> на транспортные свойства сложного оксида BaLaInO<sub>4</sub>, характеризующегося структурой Раддлсдена–Поппера. Показано, что введение скандия приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500°C как BaLaInO<sub>4</sub>, так и BaLaIn<sub>0,9</sub>Sc<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> являются протонными проводниками с долей протонного переноса ~90–95%.

**Ключевые слова:** перовскит, структура Раддлсдена–Поппера, кислород-ионная проводимость, протонная проводимость

**DOI:** 10.31857/S0424857021080120

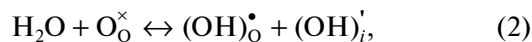
### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, активно изучаются материалы, способные к транспорту протонов в области средних температур (500–700°C), поскольку они могут быть использованы в качестве электролита твердооксидных топливных элементов [1–6]. Большинство известных протонных проводников обладают структурой перовскита или производной от нее [7]. Возможность переноса протона в таких соединениях обусловлена присутствием в их структуре вакансий кислорода, которые могут быть заполнены кислородом, пришедшим от молекулы воды газовой фазы:



где  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  – вакансия кислорода,  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  – атом кислорода в регулярной позиции,  $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$  – гидроксо-группа в регулярной позиции кислорода. Концентрация протонов определяется концентрацией вакансий кислорода и не превышает 10–15 мол. % на формульную единицу перовскита ABO<sub>3</sub>. Соответственно, поиск и исследование соединений, способных к поглощению больших концентраций протонов, является актуальной задачей.

В последние годы появились работы, описывающие соединения AA'BO<sub>4</sub> с блочно-слоевой структурой Раддлсдена–Поппера (РП) не только как кислород-ионные [8–12], но и как протонные проводники [13–16]. Структура BaLaInO<sub>4</sub> может быть описана чередованием солевых [Ba,LaO] и перовскитных [Ba<sub>3/4</sub>La<sub>1/4</sub>InO<sub>3</sub>] слоев [17]. Показано, что данное соединение способно к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы (0.62 моль воды на формульную единицу), т.е., даже в отсутствие в структуре вакансий кислорода происходит встраивание гидроксо-групп в солевые слои [Ba, LaO]:



где  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  – атом кислорода в регулярной позиции,  $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$  – гидроксо-группа в регулярной позиции кислорода,  $(\text{OH})_i^{\bullet}$  – гидроксо-группа, расположенная в солевом слое. Данный процесс сопровождается повышением координационного числа части атомов Ba/La с 9 до 12.

Также было показано, что как акцепторное [13, 15], так и донорное [14, 16] допирование катионных подрешеток приводят к росту кислород-ионной и протонной проводимости вплоть до ~1.5 порядка величины. Однако, эти типы допирования сопровождаются изменением как геометрических размеров элементарных ячеек, так и

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

концентрации кислородных дефектов. Соответственно, выявить эффекты влияния двух различных факторов (геометрического и концентрации дефектов) не представляется возможным.

В настоящей работе было впервые выполнено изовалентное допирование  $\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$  в слое перовскита  $\text{BaLaInO}_4$ , и выявлено его влияние на структурные характеристики, гидратацию, кислород-ионный и протонный транспорт.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{BaLaInO}_4$  и  $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_4$  были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300°C) и многократных перетираханиях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Для предотвращения возможного испарения компонентов в ходе высокотемпературного отжига синтез проводили в закрытых тиглях, в засыпках из порошков синтезируемых веществ. Температура первого отжига составляла 800°C, что обеспечивало начало синтеза до разложения карбоната бария и связывание бария в промежуточные фазы. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

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

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ), 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 при комнатной температуре последовательно 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 Elins Z-1000P. Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с  $\text{T}$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$  в атмосферах воздуха и аргона. Для расчетов брались значения сопротивления, полученные при фиксировании постоянства значений во времени. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

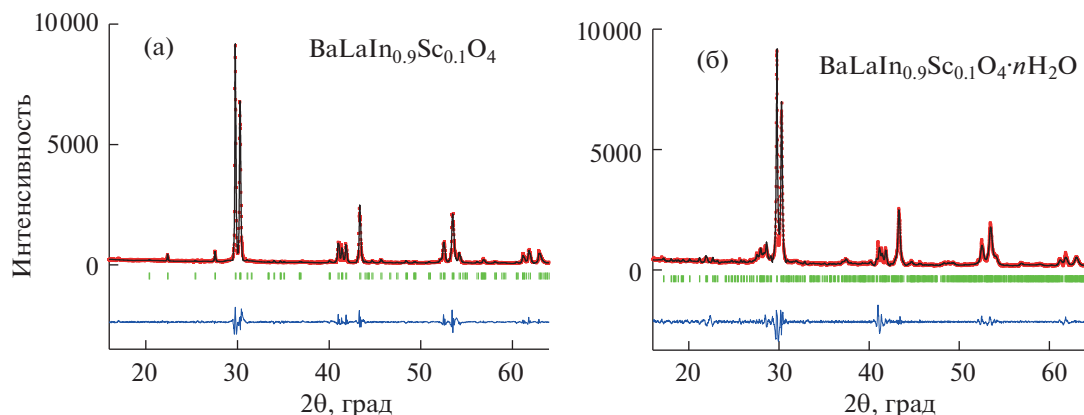
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ полученных в работе образцов  $\text{BaLaInO}_4$  и  $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_4$  показал, что они являются однофазными и характеризуются орторомбической симметрией (пространственная группа  $Pbca$ ). Результаты полнопрофильного анализа приведены на рис. 1 для безводного и гидратированного Sc-допированного образцов. Полученные для  $\text{BaLaInO}_4$  значения параметров решетки хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [17].

Замещение позиций индия атомами скандия приводит к незначительному уменьшению объема элементарной ячейки (табл. 1). При этом, введение скандия, характеризующегося меньшим значением ионного радиуса ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.745 \text{ \AA}$  [18]), приводит к росту параметра  $a$  элементарной ячейки и уменьшению параметров  $b$  и  $c$ .

Гидратация образцов приводила к изменению их симметрии с орторомбической ( $Pbca$ ) на моноклинную ( $P2_1/m$ ). Введение допанта приводило к незначительному увеличению объема элементарной ячейки (табл. 2).

Количество поглощенной воды при гидратации для образцов  $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  было определено методами термогравиметрии (ТГ). По убыли массы предварительно гидратированных образцов была определена степень гидратации. Для удобства сравнения данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу сложного



**Рис. 1.** Рентгенограммы безводного образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  (а) и гидратированного образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (б), на которых показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

оксида (рис. 2). Наряду с ТГ-кривыми, представлены результаты масс-спектрометрии для Sc-допированного образца. Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 200–600°C, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выделением  $\text{H}_2\text{O}$ . Других возможных летучих веществ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) не было обнаружено. Как было показано ранее [19], для образцов со структурой Раддлследа–Поппера на основе  $\text{BaLaInO}_4$ , содержащих допанты различной природы (Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb), количество поглощенной воды определяется величиной объема элементарной ячейки. Наблюдаемое для Sc-допированного образца понижение степени гидратации хорошо коррелирует с полученными ранее экспериментальными данными и, по всей вероятности, также обусловлено уменьшением объема элементарной ячейки при допировании.

Изучение электрических свойств проводилось в атмосферах с контролируемой влажностью. На рис. 3 приведены типичные годографы импеданса для Sc-допированного образца, полученные в

атмосферах сухого и влажного воздуха. Годографы состоят из двух нечетко выраженных компонент, первая (высокочастотная) из которых соответствует объемному ( $C_{об} \sim 10^{-11} \text{ Ф/см}$ ) сопротивлению образца. Для расчетов удельной проводимости использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции высокочастотной компоненты (полуокружности) на ось абсцисс. Как видно, в низких температурах вклад зернограничной составляющей проводимости не являлся доминирующим. Все последующие рассуждения относительно величины электропроводности будут относиться к основному (объемному) вкладу.

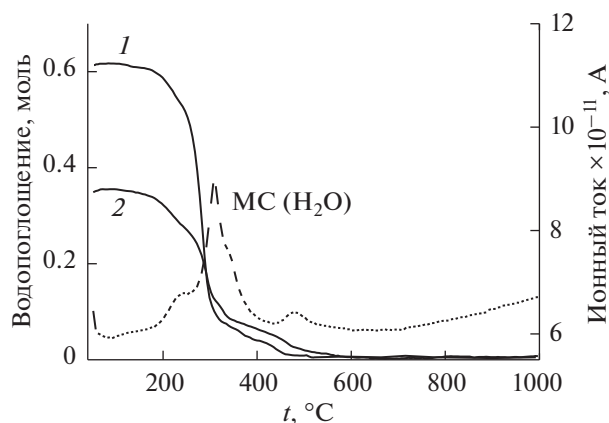
Сравнение температурных зависимостей объемной электропроводности, полученных в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона, представлено на рис. 4. Как видно, значения проводимости для Sc-допированного образца выше на ~1 порядок величины в атмосфере сухого воздуха по сравнению со значениями для недопированного  $\text{BaLaInO}_4$ . В атмосфере сухого аргона (т.е., при пониженном значении  $p\text{O}_2$  в условиях доми-

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

Образец	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>
$\text{BaLaInO}_4$	12.932(3)	5.906(1)	5.894(2)	450.19(5)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$	12.951(9)	5.895(1)	5.883(2)	449.19(8)

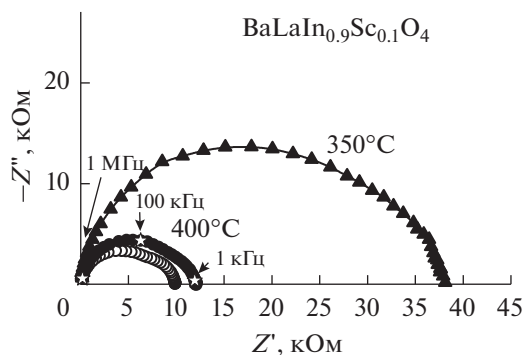
**Таблица 2.** Параметры ячейки и объем ячейки гидратированных образцов

Образец	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>
$\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1 335(9)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.594(6)	14.749(8)	7.212(3)	92.85(2)	1 338(4)



**Рис. 2.** Данные термогравиметрии для образцов  $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2), а также данные масс-спектрометрии для образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

нирования кислородно-ионной проводимости) различие в величинах проводимости достигает ~1.5 порядка величины в области низких температур. При этом, если недопированный образец  $\text{BaLaInO}_4$  характеризуется смешанным ионно-электронным характером проводимости во всем исследуемом температурном интервале [15], то Sc-допированный образец является преимущественно кислородно-ионным проводником при температурах ниже 350°C. На рис. 4б представлены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере при различных температурах для допированного образца. Как видно, при значениях  $p\text{O}_2$  выше  $10^{-4}$  атм кривые проводимости имеют положительный наклон, что подтверждает вклад дырочной проводимости. Хорошее соответствие значений проводимости из области плато ( $10^{-18}$ – $10^{-5}$  атм), где доминирует ионная проводимость, со значениями, полученными в атмосфере сухого аргона (открытые символы на рис. 4б), позволяет говорить о том, что значения, полученные в сухом аргоне, соответствуют значениям кислород-ионной проводимости. Значения энергии активации миграции представлены в табл. 3.



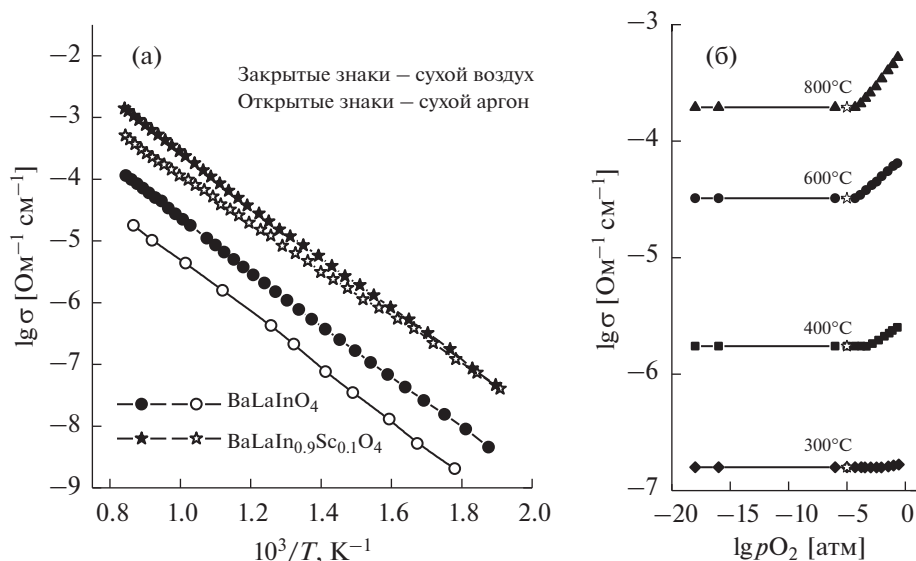
**Рис. 3.** Голограф импеданса для образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  в атмосфере сухого (закрытые знаки) и влажного воздуха (открытые знаки) при 350 и 400°C.

Кроме того, введение скандия приводит к уменьшению энергии активации миграции ионов кислорода с 0.86 эВ для  $\text{BaLaInO}_4$  до 0.76 эВ для  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ . Поскольку концентрация кислородных дефектов при допировании не изменяется, можно предполагать, что такое облегчение кислород-ионного транспорта обусловлено увеличением подвижности ионов кислорода вследствие расширения межслоевого пространства (увеличения параметра  $a$  элементарной ячейки) и увеличения свободного объема элементарной ячейки с  $39.41 \text{ \AA}^3$  для  $\text{BaLaInO}_4$  до  $43.36 \text{ \AA}^3$  для  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  при допировании.

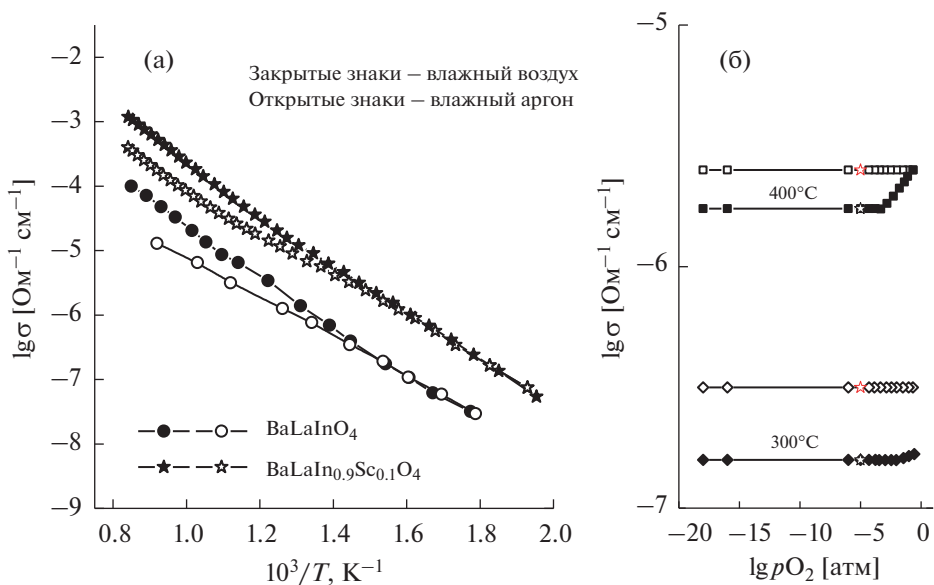
Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности, полученных в атмосферах влажного воздуха и влажного аргона, представлено на рис. 5а. На рис. 5б представлены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах при различных температурах для допированного образца. Как видно, во всем исследованном диапазоне  $p\text{O}_2$  ( $10^{-18}$ –0.21 атм), наблюдается независимость значений электропроводности, полученных во влажной атмосфере, от парциального давления кислорода. Соответствие полученных значений проводимости со значениями, полученными в атмосфере влажного аргона (крас-

**Таблица 3.** Значения энергии активации миграции (эВ) в области высоких (1) и низких (2) температур для исследуемых образцов

Образец	Сухой воздух		Влажный воздух		Сухой аргон		Влажный аргон	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$\text{BaLaInO}_4$	0.83	0.83	0.86	0.59	0.86	0.86	0.86	0.58
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$	0.84	0.76	0.84	0.46	0.76	0.76	0.76	0.46



**Рис. 4.** Температурные зависимости объемной электропроводности для образцов  $\text{BaLaInO}_4$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  в атмосфере сухого воздуха (закрытые знаки) и сухого аргона (открытые знаки) (а), а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере при различных температурах для образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ .

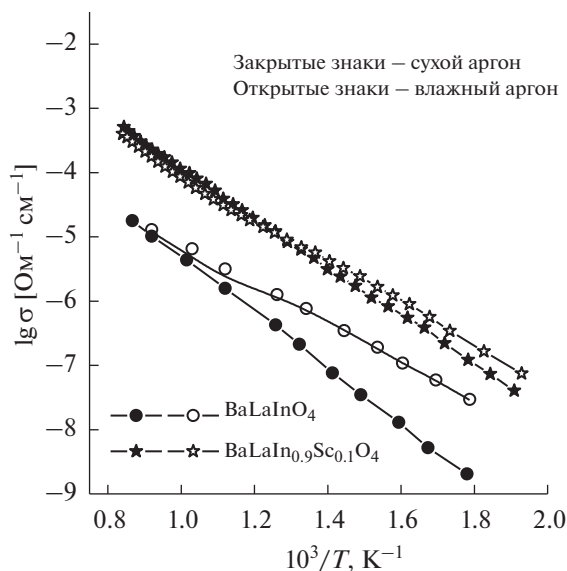


**Рис. 5.** Температурные зависимости объемной электропроводности для образцов  $\text{BaLaInO}_4$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  в атмосфере влажного воздуха (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки) (а), а также зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосфере при различных температурах для образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ .

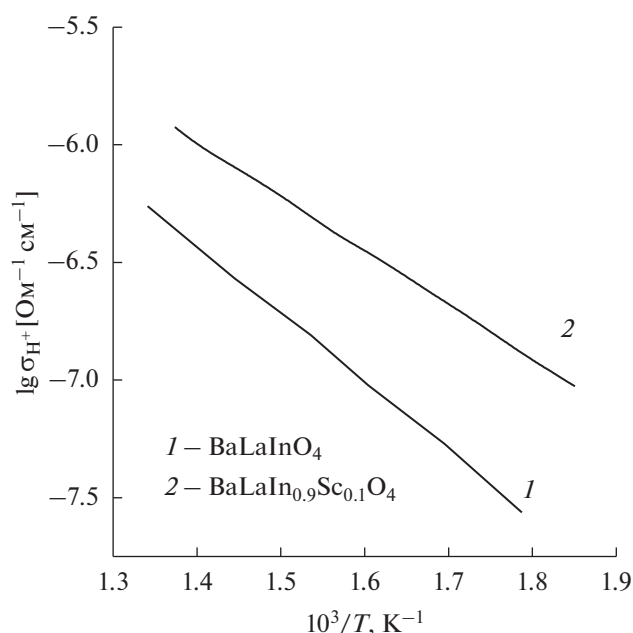
ные символы на рис. 5б), позволяет говорить о том, что значения, полученные во влажном азоте, соответствуют значениям ионной проводимости.

При температурах ниже  $500^\circ\text{C}$ , где, согласно данным термогравиметрии, происходит диссоциативное растворение молекул воды в образцах, как для допированного, так и для недопирован-

ного образцов, значения проводимости, полученные в атмосфере влажного аргона, сравнимы со значениями, полученными в атмосфере влажного воздуха. Рост значений проводимости, полученных в атмосфере влажного аргона, по сравнению со значениями, полученными в атмосфере сухого аргона (рис. 6), подтверждает доминирование



**Рис. 6.** Температурные зависимости объемной электропроводности для образцов  $\text{BaLaInO}_4$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  в атмосфере сухого аргона (закрытые знаки) и влажного аргона (открытые знаки).



**Рис. 7.** Температурные зависимости протонной проводимости образцов  $\text{BaLaInO}_4$  (1) и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  (2).

протонного переноса во влажных атмосферах при низких температурах.

Протонная проводимость была рассчитана как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона, а ее температурные зависимости представлены на рис. 7.

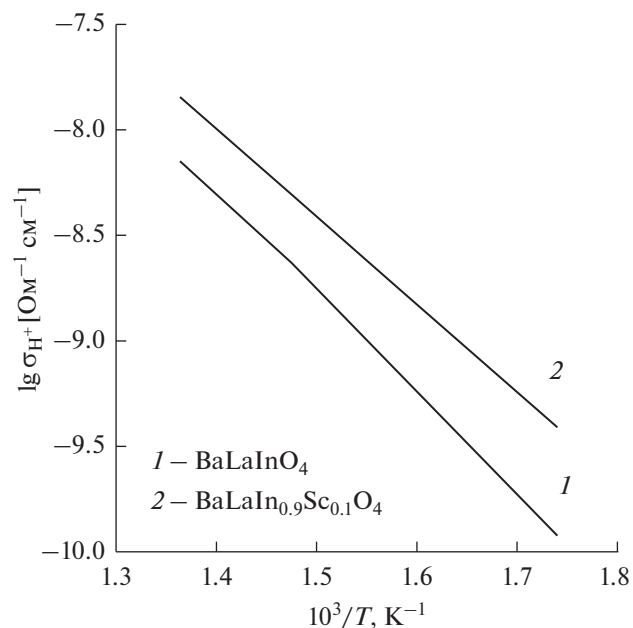
Как видно, значения проводимости для Sc-допированного образца выше на  $\sim 0.6$  порядка величины по сравнению со значениями для недопированного образца, при этом допирование приводит к понижению энергии активации миграции протонов с 0.58 эВ для  $\text{BaLaInO}_4$  до 0.46 эВ для  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$ .

Поскольку допирование скандием приводит к уменьшению степени гидратации, т.е., к уменьшению концентрации протонов в структуре гидратированного допированного образца относительно недопированного, то очевидно, что рост протонной проводимости при допировании обусловлен ростом подвижности протонных носителей заряда, температурные зависимости которых для допированного и недопированного образцов представлены на рис. 8.

Можно полагать, что рост подвижности протонов обусловлен ростом подвижности ионов кислорода при допировании, поскольку перенос протонов осуществляется по узлам кислородной подрешетки, динамика которой оказывает значимое влияние на перенос протонов [20, 21]. Иными словами, наиболее значимое влияние на рост кислород-ионной и протонной проводимости

оказывает увеличение межслоевого пространства в структуре слоистого перовскита при допировании. Числа переноса протонов были рассчитаны по формуле:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{\sigma_{\text{H}^+}}{\sigma_{\text{общ}}}, \quad (3)$$



**Рис. 8.** Температурные зависимости подвижности протонов для образцов  $\text{BaLaInO}_4$  (1) и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  (2).

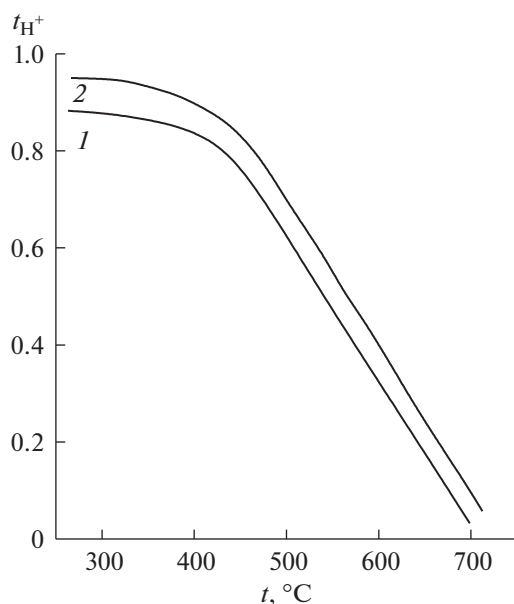


Рис. 9. Температурные зависимости чисел переноса протонов для образцов  $\text{BaLaInO}_4$  (1) и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  (2).

где  $\sigma_{\text{общ}}$  — значения проводимости из зависимостей  $\sigma-1/T$  в атмосфере влажного воздуха, и их зависимость от температуры представлена на рис. 9. Как видно, числа переноса протонов увеличиваются с понижением температуры, и все исследуемые образцы являются протонными проводниками при  $T < 450^\circ\text{C}$ .

Таким образом, было установлено, что допирование скандием In-подрешетки в  $\text{BaLaInO}_4$  приводит к росту кислород-ионной и протонной проводимости. В атмосфере сухого воздуха при температурах ниже  $350^\circ\text{C}$  допированный образец характеризуется преимущественным кислород-ионным переносом. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  как недопированный, так и допированный образцы являются протонными проводниками с долей протонного переноса  $\sim 90-95\%$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе  $\text{BaLaInO}_4$  впервые получен Sc-допированный образец, характеризующийся блочно-слоевой структурой Раддлсдена–Поппера. Показано, что введение меньшего по размеру заместителя не приводит к существенному уменьшению объема элементарной ячейки, однако происходящее при допировании увеличение параметра  $a$  и расширение межслоевого пространства обуславливает рост подвижности ионов кислорода и протонов и, как следствие, кислородно-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах

ниже  $500^\circ\text{C}$  как  $\text{BaLaInO}_4$ , так и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_4$  являются  $\sim 100\%$  протонными проводниками.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarancon, A., Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature, *Energies*, 2009, vol. 2, p. 1130.
2. Wachsman, E.D. and Lee, K.T., Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, *Science*, 2011, vol. 334, p. 935.
3. Fabbri, E., Bi, L., Pergolesi, D., and Traversa, E., Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below  $600^\circ\text{C}$  with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes, *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 195.
4. Zhang, Y., Knibbe, R., Sunarso, J., Zhong, Y., Zhou, W., Shao, Z., and Zhu, Z., Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below  $500^\circ\text{C}$ , *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1700132.
5. Medvedev, D., Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 27711.
6. Meng, Y., Gao, J., Zhao, Z., Amoroso, J., Tong, J., and Brinkman, K. S., Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics, *J. Mater. Sci.*, 2019, vol. 54, p. 9291.
7. Kochetova, N., Animitsa, I., and Medvedev, D., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 73222.
8. 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.
9. 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.
10. Fujii, K., Shiraiwa, M., Esaki, Y., Yashima, M., Kim, S.J., and Lee, S., Improved oxide-ion conductivity of  $\text{NdBaInO}_4$  by Sr doping, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 11985.
11. Yang, X., Liu, S., 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.
12. Shiraiwa, M., Fujii, K., Esaki, Y., Kim, S.J., Lee, S., and Yashima, M., Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity of  $\text{Ba}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}\text{InO}_{4-x/2}$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F1392.
13. 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.

14. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Pryakhina, V., Protonic transport in the new phases  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{4.05}$  (M = Ti, Zr) with Ruddlesden–Popper structure, *Solid State Sci.*, 2020, vol. 101, p. 106121.
15. 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.
16. 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.
17. Titov, Yu.A., Belyavina, N.M., and Markiv, V.Ya., Synthesis and crystal structure of  $\text{BaLaInO}_4$  and  $\text{SrLnInO}_4$  (Ln—La, Pr), *Reports National Academy Sci. Ukraine*, 2009, vol.10, p. 160.
18. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* 1976, vol. A32, p. 751.
19. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Effect of acceptor and donor doping on the state of protons in block-layered structures based on  $\text{BaLaInO}_4$ , *Solid State Commun.*, 2020, vol. 323, 114093.
20. Kreuer, K. D., Proton-conducting oxides, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, vol. 33, p. 333.
21. Xu, L. and Jiang, D., Understanding hydrogen in perovskites from first principles, *Computational Mater. Sci.*, 2020, vol. 174, p. 109461.