

EDN: PXYGTV

УДК 544.6.018.42–16

Thermal and Electrical Properties of Proton-Conducting Composite Ceramics Based on Al-doped Barium Indate

Nadezhda A. Kochetova, Irina V. Alyabysheva,
Egor S. Matveev* and Irina E. Animitsa
*Institute of Natural Science and Mathematics
Ural Federal University
named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
Ekaterinburg, Russian Federation*

Received 21.02.2023, received in revised form 30.06.2023, accepted 04.07.2023

Abstract. Properties of the $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ composite sample ($x=0.12$) were studied. The composite was found to demonstrate a reversible water uptake at temperatures below 800°C in wet atmosphere; it leads to proton defects formation in the structures of the phases included the composite. The hydration process is accompanied by a significant increase in the total electrical conductivity due to the appearance of a proton transfer contribution. The sample is predominantly a proton conductor at temperatures below 500°C in wet air. When the composite ceramics treated above the eutectic temperature of the $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ system, the total electrical conductivity increases compared to the conductivity of the initial phases; composite effect is related to formation of a special microstructure of the sample.

Keywords: complex oxides, composite electrolytes, water uptake, oxygen-ion conductivity, proton conductivity.

Acknowledgements. The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the Development Program of the Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin in accordance with the strategic academic leadership program “Priority-2030”.

Citation: Kochetova N. A., Alyabysheva I. V., Matveev E. S., Animitsa I. E. Thermal and electrical properties of proton-conducting composite ceramics based on Al-doped barium indate. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(3), 383–392. EDN: PXYGTV



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: egor.matveev@urfu.ru

Термические и электрические свойства протон-проводящей композиционной керамики на основе Al-замещенного индата бария

Н. А. Кочетова, И. В. Алябышева,
Е. С. Матвеев, И. Е. Анимца

*Институт естественных наук и математики
Уральского федерального университета
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
Российская Федерация, Екатеринбург*

Аннотация. Изучены свойства композиционного образца $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($x=0.12$). Установлено, что во влажной атмосфере при температурах ниже $800\text{ }^\circ\text{C}$ композит обратимо взаимодействует с парами воды с образованием протонных дефектов в структурах составляющих его фаз. Процесс гидратации сопровождается значимым повышением общей электропроводности за счет появления вклада протонного переноса. Ниже температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$ во влажном воздухе образец является преимущественно протонным проводником. При обработке композиционной керамики выше температуры эвтектики системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ общая электропроводность повышается в сравнении с проводимостью исходных фаз; композиционный эффект связан с формированием особой микроструктуры образца.

Ключевые слова: сложные оксиды, композиционные электролиты, взаимодействие с парами воды, кислородно-ионная проводимость, протонная проводимость.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

Цитирование: Кочетова Н. А., Алябышева И. В., Матвеев Е. С., Анимца И. Е. Термические и электрические свойства протон-проводящей композиционной керамики на основе Al-замещенного индата бария. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(3). С. 383–392. EDN: PXYGTV

Введение

Сложнооксидные твердые электролиты, проявляющие высокую кислородно-ионную и/или протонную проводимость в области средних температур, продолжают находиться в фокусе внимания исследователей из-за перспектив их практического применения в качестве функциональных материалов электрохимических устройств [1, 2]. Для улучшения электротранспортных характеристик сложные оксиды (чаще это фазы со структурой типа перовскита или производной от нее) модифицируют различными способами: проведением катионных или анионных замещений либо введением гетерогенных добавок (создание композитов). Второй подход изучен

в меньшей степени из-за сложности подбора добавки, которая должна оставаться химически инертной по отношению к оксидной матрице при высокотемпературных обработках. В качестве гетерогенных добавок вводят соли [3, 4], простые или сложные оксиды [5–7]. Перспективны эвтектические системы типа «сложный оксид – сложный оксид», где фазы имеют близкий химический состав и структурный мотив; композиты на их основе демонстрируют существенное увеличение электропроводности [7].

Индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{V}_\text{o})_1$ (V_o – структурная вакансия кислорода) во влажной атмосфере в области средних температур внедряет в структуру воду и является преимущественно протонным проводником [8–10]. Структурная разупорядоченность кислородной подрешетки обеспечивает внедрение воды и появление протонных дефектов, однако упорядоченное расположение вакансий (структура типа браунмиллерита, ромбическая симметрия) значительно снижает электропроводность [9]. При изовалентном замещении позиций индия на ионы алюминия $\text{Ba}_2\text{In}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_5$ вакансии кислорода частично разупорядочиваются, стабилизируется более проводящая тетрагональная модификация структуры (тип перовскита), общая и ионная электропроводность повышаются [11, 12]. Область твердых растворов, согласно работе [11], ограничена составом $y=0.4$. В более поздних наших исследованиях предельный состав был уточнен до значения $y=0.43$ [13]. Дальнейшее увеличение количества алюминия приводит к формированию двухфазных образцов, которые, помимо твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, содержат индивидуальную фазу $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Сложный оксид $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ обладает низкими значениями электропроводности, но способен проявлять протонную проводимость [14]. Гетерогенные образцы в квазибинарной системе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ представляют отдельный интерес, поскольку введение инертной с химической точки зрения добавки может приводить к дальнейшему увеличению электропроводности из-за композиционного эффекта.

В настоящей работе получен композит $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($x=0.12$), подготовлена керамика на его основе с использованием различных режимов термообработки, исследована возможность взаимодействия образца с парами воды, изучены электрические свойства в атмосферах с различной влажностью в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Экспериментальная часть

Образец состава $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ был получен методом *in situ*, т.е. синтез обеих фаз осуществляли в одной реакционной смеси. Синтез гетерогенного образца и индивидуальных фаз вели по твердофазной технологии из исходных реагентов BaCO_3 , In_2O_3 и Al_2O_3 (ос.ч.) по схеме: 800 °С, 1000 °С – 12 часов; 1100 °С, 1200 °С – 24 часа с промежуточной гомогенизацией в среде этанола. Порошки компактировали в цилиндрические брикеты на ручном гидравлическом прессе ПЛГ-12 (LabTools, Россия) и спекали в течение 12 часов при температуре 1270 °С, композиционную керамику спекали в двух температурных режимах: на 1220 °С либо на 1270 °С, что, соответственно, ниже и выше температуры эвтектики квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Температура эвтектики системы 1255 °С была определена по кривой охлаждения. Относительная плотность керамики составляла 70–75 %.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции, съемку вели при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия)

в CuK_α -излучении в диапазоне углов $2\theta=15\text{--}80^\circ$. Параметры индивидуальных фаз уточняли при обработке полного профиля по бесструктурной модели в программе FullProf.

Морфологию композиционной керамики исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 (TESCAN, Чехия), оснащенной системой AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) для проведения микроанализа, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Съемку осуществляли со скола таблеток при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм, используя вторичное электронное излучение.

Термический анализ предварительно гидратированного образца композита проводили в режиме нагрева на синхронном термоанализаторе 409 PC analyzer (Netzsch, Германия), оснащенный квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolo (Netzsch, Германия), в атмосфере аргона. Интервал температур составлял $100\text{--}1000^\circ\text{C}$, скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Предобработку образца в атмосфере с повышенной влажностью ($p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^2$ атм.) выполняли по схеме: предварительный нагрев до 900°C , охлаждение до 250°C со скоростью $2^\circ/\text{мин}$, выдержка в течение двух часов, извлечение при температуре 250°C и герметизация.

Электропроводность измеряли в двухконтактной ячейке методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Elins Z-1000P (ООО «Элинс», Россия) в интервале частот $1\text{--}10^6$ Гц. Годографы импеданса обрабатывали в программе ZView, из полученных данных определяли сопротивление образца и рассчитывали удельную электропроводность. Съемку проводили при изменении температуры ($T=200\text{--}900^\circ\text{C}$) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2 = 0.21\text{--}1\cdot 10^{-6}$ атм.) в атмосферах с различной влажностью. Сухую атмосферу ($p\text{H}_2\text{O}=3\cdot 10^{-5}$ атм.) задавали пропуском потока воздуха, предварительно очищенного от CO_2 , через цеолиты и пентаоксид фосфора. Влажную атмосферу ($p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^2$ атм.) – пропуском газа через насыщенный раствор бромида калия. Контролировали $p\text{H}_2\text{O}$ датчиком влажности ННН-4000 (Honeywell, США).

Задание и контроль $p\text{O}_2$ осуществляли с помощью выносных кислородного насоса и датчика, изготовленных на основе оксида циркония (IV), стабилизированного иттрием, оснащенных регулятором Zirconia-M (ООО «Исследовательские технологии», Россия).

Результаты и обсуждение

Согласно результатам порошковой рентгеновской дифракции, полученный образец $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ является двухфазным. Помимо пиков основной фазы – твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ (пр. гр. $\text{P4}/\text{mmm}$, $a=4.218(6)$ Å, $c=8.350(6)$ Å), фиксируются пики, относящиеся к $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (пр. гр. $\text{P4}/\text{mmm}$, $a=4.318(6)$ Å, $c=7.768(4)$ Å). На рис. 1 в сопоставлении приведены рентгенограммы композита и индивидуальных фаз.

На СЭМ-изображениях сколов композиционной керамики, обработанной на 1220°C (рис. 2а), видны частицы разной морфологии. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа (рис. 3) показали, что зерна округлой формы с выраженными террасами роста и размером $8\text{--}10$ мкм относятся к основной фазе твердого раствора с меньшим содержанием Al. Частицы неправильной формы размером $1\text{--}3$ мкм, частично агломерированные, содержат большее количество Al и относятся к фазе $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (рис. 2а, выделенные области). При обработке керамики выше температуры эвтектики морфология керамики изменяется (рис. 2б).

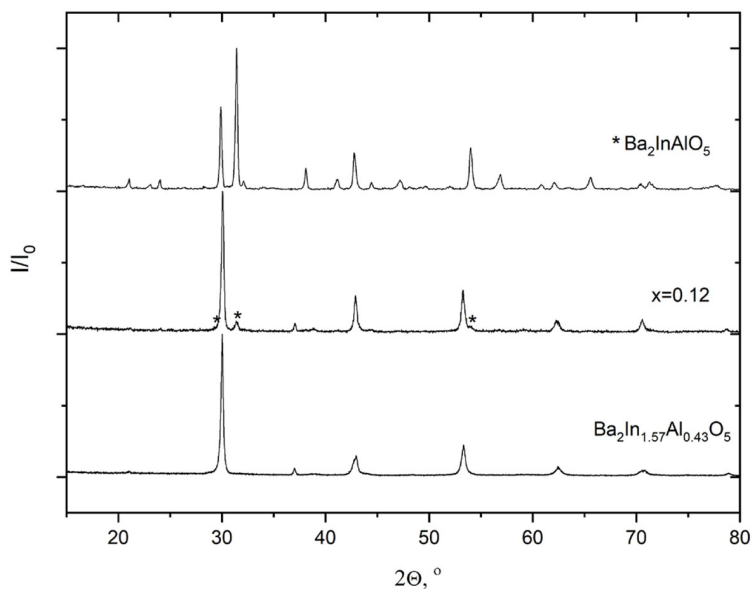


Рис. 1. Рентгенограммы композита $x=0.12$ и индивидуальных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_{1.53}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$
 Fig. 1. X-ray data of the composite $x=0.12$ and the individual phases $\text{Ba}_2\text{In}_{1.53}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

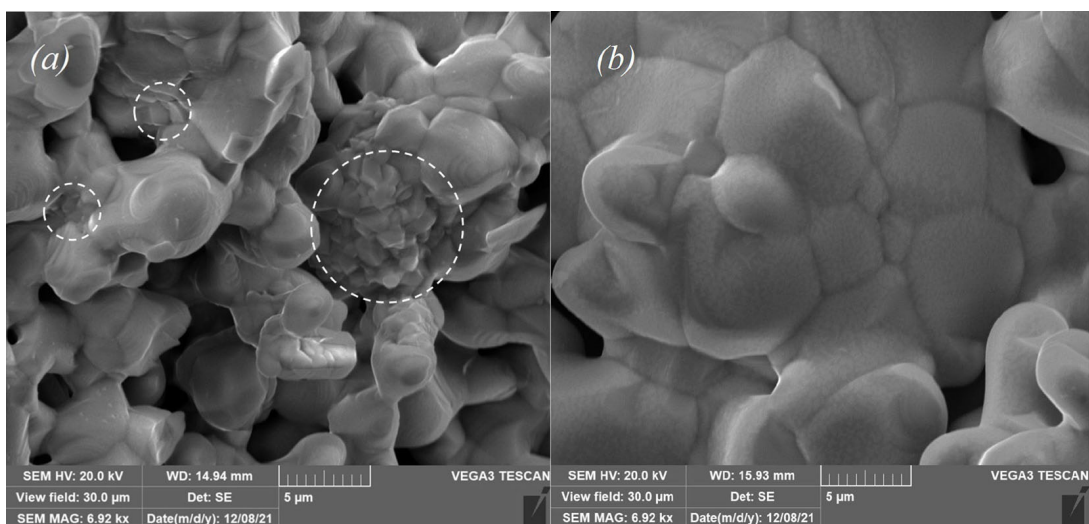


Рис. 2. СЕМ-изображения керамики, обработанной при 1220 °C (a) и при 1270 °C (b)
 Fig. 2. SEM-images of the ceramics treated at 1220 °C (a) and at 1270 °C (b)

На СЕМ-изображении можно наблюдать округлые зерна основной фазы, на поверхности которых появляется равномерный слой мелких кристаллитов, образовавшихся в ходе повторной кристаллизации эвтектики.

Термогравиметрические исследования показали, что композит способен обратимо взаимодействовать с парами воды. Характер взаимодействия не зависит от способа термообработки керамики. Основная потеря массы при нагреве гидратированного образца наблюдает-

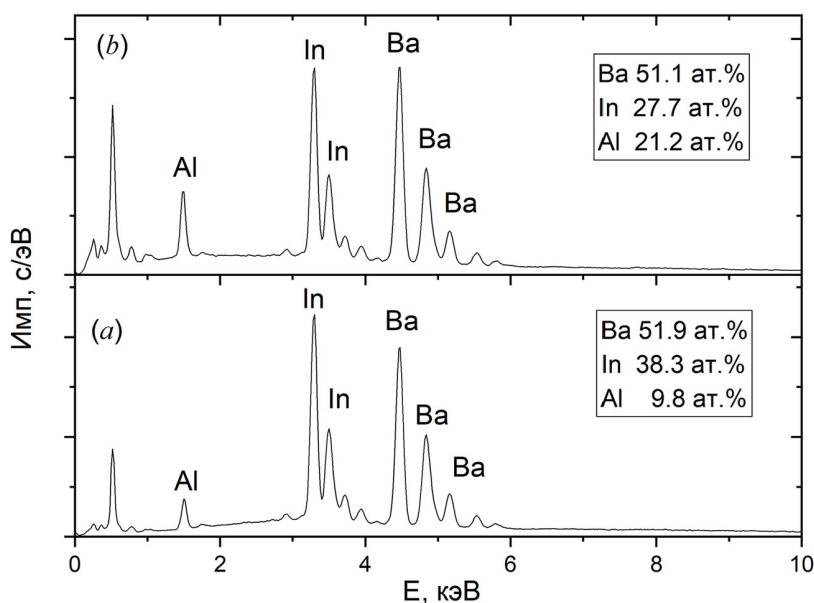


Рис. 3. Энергодисперсионные рентгеновские спектры скола керамики, обработанной при 1220 °С; область крупных зерен (а) и мелких зерен (b)

Fig. 3. Energy-dispersive X-ray spectra of the ceramics treated at 1220°C; in large grains (a) and in small grains (b)

ся в интервале температур 300–500 °С (рис. 4) и сопровождается выходом молекул воды, что фиксируется методом масс-спектрологии. Масса образца стабилизируется полностью при температурах выше 800 °С. Процесс дегидратации сопровождается эндотермическим эффектом на кривой ДСК. Обе фазы, входящие в состав композита, способны внедрять в структуру молекулы воды по диссоциативному механизму, что обусловлено наличием кислородных вакансий [11, 14]. Количество воды, внедряющееся в композит, пропорционально суммарному вкладу от гидратации обеих фаз. Эндоеффект, наблюдающийся на ДСК-кривой при температуре 850 °С, очевидно, связан с процессом дальнейшего разупорядочения вакансий кислорода в структуре основной фазы.

Электрические свойства образцов измеряли методом электрохимического импеданса, типичные годографы и эквивалентная схема обработки приведены на рис. 5. Спектры импеданса представлены фрагментами полуокружностей, которые отражают суммарный процесс переноса по объему зерна и по межзеренному пространству. Определенная для данной области спектров емкостная составляющая $C \sim 10^{-10}$ Ф свидетельствует о преобладании переноса по границам зерен. В области низких частот также виден небольшой вклад электродного процесса, который исключался при расчете сопротивления образца.

На рис. 6а представлены температурные зависимости общей электропроводности композиционной керамики с разной предобработкой в сравнении с электропроводностью индивидуальных фаз. Для всех образцов можно наблюдать влияние влажности на величину проводимости. При температурах ниже 800 °С электропроводность во влажной атмосфере возрастает, кажущаяся энергия активации понижается от ~0.9 эВ до ~0.3 эВ, при температурах ниже 400 °С разница в значениях электропроводности при различных $p\text{H}_2\text{O}$ составляет

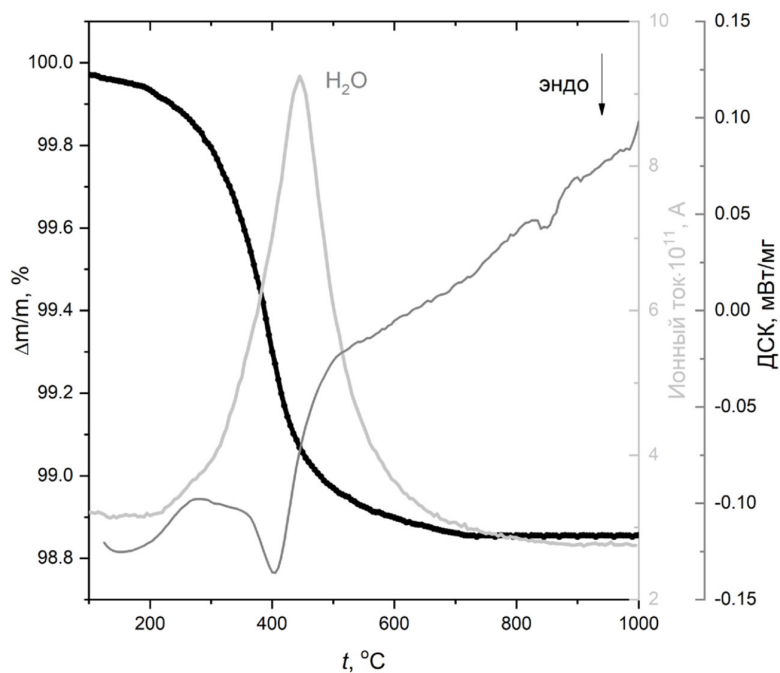
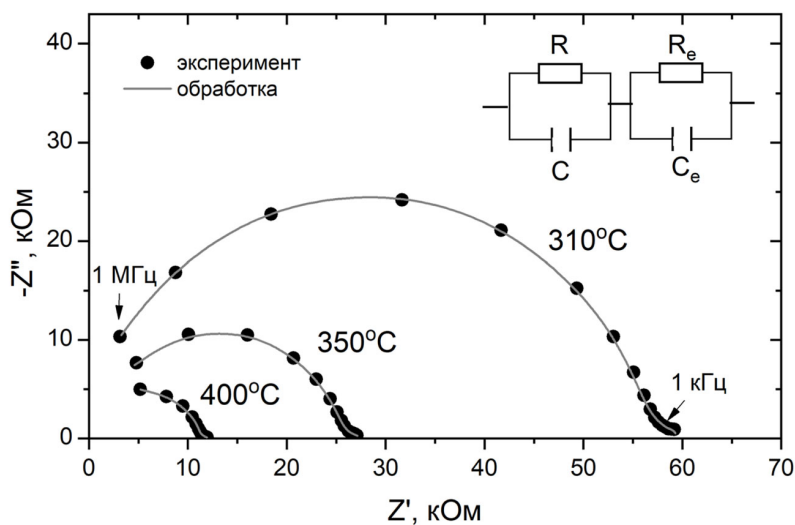


Рис. 4. ТГ-кривая, данные ДСК и масс-спектропии для композиционного образца

Fig. 4. TG-curve, DSC and MS data for the composite sample

Рис. 5. Спектры импеданса в сухой атмосфере для композита, обработанного при 1270 °С, и эквивалентная схема, где R, C – суммарное сопротивление и емкость образца, R_e, C_e – сопротивление и емкость электродного процессаFig. 5. Impedance spectra in dry atmosphere for the composite sample treated at 1270 °C, and an equivalent scheme, where R, C – total resistance and capacity of the sample, R_e, C_e – resistance and capacity of the electrode process

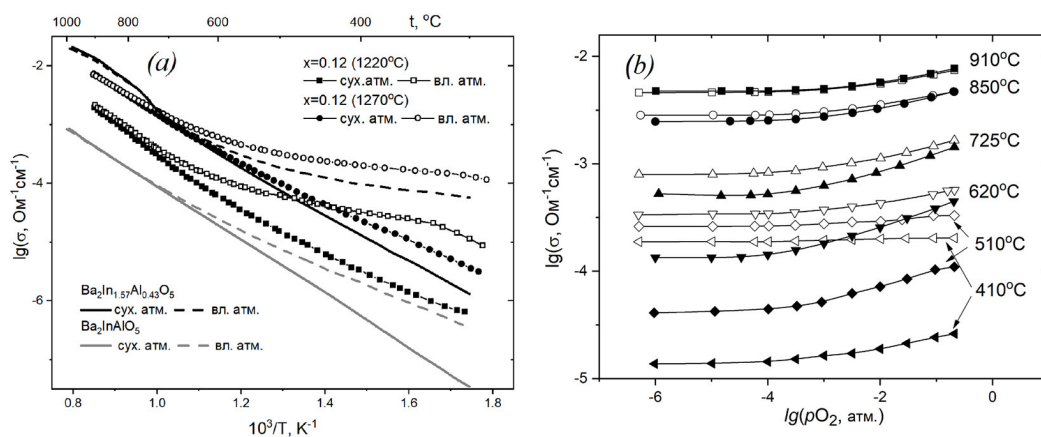


Рис. 6. Зависимости общей электропроводности композиционной керамики и индивидуальных фаз от температуры (а) и зависимость электропроводности композита (обработка на 1270°C) от парциального давления кислорода (b) в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

Fig. 6. The total conductivity of the composite ceramics and the individual phases versus temperature (a) and the total conductivity of the composite (treatment at 1270°C) versus oxygen partial pressure (b) in dry (solid symbols) and wet (open symbols) atmospheres

более порядка величины. Наблюдающийся эффект обусловлен появлением протонных дефектов и возникновением протонного вклада проводимости. Согласно результатам зависимости электропроводности от $p\text{O}_2$ для керамики, обработанной на 1270°C (рис. 6b), на воздухе в сухой атмосфере образец обладает смешанной ионной-дырочной проводимостью, о чем свидетельствует небольшой положительный наклон зависимости, постепенно переходящий на плато (электролитическая область) при снижении $p\text{O}_2$. Во влажной атмосфере при температурах ниже 500°C электропроводность не зависит от $p\text{O}_2$, что свидетельствует о ее преимущественно ионном характере, переносчиками заряда являются ионы кислорода и протоны. С учетом допущений протонная проводимость может быть оценена как разность ионной проводимости в сухой и влажной атмосферах [15, 16]. Число переноса протонов, рассчитанное как отношение протонной проводимости к общей, для 500°C составляет $\sim 80\%$, т.е. преобладает протонный перенос.

Из рис. 6a можно видеть, что электропроводность керамики, отожженной при температуре ниже эвтектической 1220°C , по сравнению с основной фазой твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, снижается, что может объясняться присутствием низкопроводящей фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. То есть композиционного эффекта проводимости не наблюдается. Образец, обработанный выше температуры эвтектики, при 1270°C , в широком интервале температур характеризуется увеличением общей электропроводности по сравнению с основной фазой как в сухой, так и во влажной атмосферах. Разница в значениях проводимости достигает четверти порядка величины. Можно предполагать, что увеличение электропроводности композита обусловлено изменением микроструктуры образца при обработке выше температуры эвтектики. Вследствие повторной кристаллизации эвтектического состава поверхность основной фазы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ покрывается слоем ультраразмерных кристаллитов, который характеризуется большей дефектностью, что определяет появление путей быстрого ионного переноса.

Заключение

На примере исследования керамики состава $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($x=0.12$) показана перспективность создания композитов на основе эвтектических сложноксидных систем с целью улучшения функциональных характеристик. Введение низкопроводящей гетерогенной добавки $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ при обработке керамики выше температуры эвтектики системы приводит к формированию особой микроструктуры, обеспечивающей увеличение общей электропроводности композита по сравнению с электропроводностью основной фазы твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$. Величина общей электропроводности композита во влажной атмосфере в среднетемпературной области определяется преимущественно протонным переносом и составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Список литературы / References

- [1] Medvedev D.A., Lyagaeva J. G., Gorbova E. V., Demin A. K., Tsiakaras P. Advanced materials for SOFC application: strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. *Progress in Materials Science* 2016. 75, 38–79.
- [2] Fop S. Solid oxide proton conductors beyond perovskites. *Journal of Materials Chemistry A* 2021. 9(35), 18836–18856.
- [3] Hei Y., Huang J., Wang C., Mao Z. Novel doped barium cerate–carbonate composite electrolyte material for low temperature solid oxide fuel cells. *International journal of hydrogen energy* 2014. 39(26), 14328–14333.
- [4] Wang H., Liu J. Low temperature synthesis of novel $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ -chlorides composite electrolytes for intermediate temperature protonic ceramics fuel cells. *Ceramics International* 2016. 42(16), 18136–18140.
- [5] Park K.Y., Lee T.H., Jo S., Yang J. Electrical and physical properties of composite $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2016. 336, 437–446.
- [6] Liu F., Dang J., Hou J., Qian J. Study on new $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ composite electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* 2015. 639, 252–258.
- [7] Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I. Composite proton-conducting electrolytes in the $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ - $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ system. *Solid State Ionics* 2017. 306, 118–125.
- [8] Perrichon A., Jimenez-Ruiz M., Mazzei L., Rahman S.M. H., Karlsson M. Local structure and vibrational dynamics of proton conducting $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_x$. *Journal Of Materials Chemistry* 2019. 7(11), 17626–17636.
- [9] Rolle A., Giridharan N. V., Roussel P., Abraham F. Oxide Ion Conduction in Oxygen Rich Doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5+\delta}$ Brownmillerite. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 2004. 835.
- [10] Ito S., Mori T., Yan P., Auchterlonie G. High electrical conductivity in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ brownmillerite based materials induced by design of a Frenkel defect structure. *RSC Advances* 2017. 7(8), 4688–4696.
- [11] Spesivtseva I.V., Kochetova N. A., Gorbunova E. M., Animitsa I. E. Solid solutions $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$: structural evolution and hydration processes. *Russian Journal of Physical Chemistry* 2010. 85(10), 1689–1694.

[12] Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Animitsa I.E. Proton conductivity of $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ solid solutions. *Russian Journal of Electrochemistry* 2015. 51, 877–880.

[13] Христова М.О., Алябышева И.В. Фазовый состав и электрические свойства образцов Al-допированного индата бария. *Актуальные проблемы развития естественных наук: сборник статей*. Екатеринбург: УрФУ. 2020. 48–50. [Khristova M. O., Alyabysheva I. V. Phase composition and electrical properties of Al-doped barium indate samples. *Current problems in the development of natural sciences: a collection of articles*. Ekaterinburg: UrFU 2020. 48–50 (In Russ.)]

[14] Alyabysheva I.V., Kochetova N.A., Matveev E.S., Korona D.V. Transport Properties of Complex Oxide $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. *Russian Journal of Electrochemistry* 2022. 58(11), 1033–1040.

[15] Quarez E., Noirault S., Caldes M. T., Joubert O. Water incorporation and proton conductivity in titanium substituted barium indate. *Journal of Power Sources* 2010. 195(4), 1136–1141.

[16] Hideshima N., Hashizume K. Effect of partial substitution of In by Zr, Ti and Hf on protonic conductivity of $\text{BaInO}_{2.5}$. *Solid State Ionics* 2010. 181, 1659–1664.