

Д.Т.Алтынбекова*¹, Б.К.Масалимова¹,
Ю.Н.Беспалко², В. А.Садыков^{2,3}

¹Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан

²Институт катализа имени Г.К.Борескова, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*Автор для корреспонденции: Altynbekova.1985@inbox.ru

Обзор электролитов на основе ортониобата лантана. Структура и протонная проводимость

Аннотация. В данной работе проведен обзор важнейших научных трудов, посвященных исследованиям материалов, обладающих высокой протонной проводимостью и представляющих интерес в качестве альтернативных материалов для использования в промышленности. Из результатов исследований видно, что большинство высокотемпературных протонных проводников относятся к классу сложеннооксидных соединений со структурой перовскита или производных от нее.

Учеными были исследованы структурно-механические, электронные и оптические свойства ортониобатов лантана LaNbO_4 , результаты которых демонстрируют несколько структурных фазовых переходов в зависимости от температуры и давления в последовательности от орторомбической через моноклинную к тетрагональной симметрии. Выявлено, что по своей природе кристаллическая структура LaNbO_4 значительно более анизотропная по сравнению с широко изученными кубическими или ромбическими перовскитами. Допированный LaNbO_4 также показывает высокотемпературный фазовый переход, который явно влияет на протонную проводимость. Также было доказано, что низкотемпературная фаза LaNbO_4 является моноклинной.

Вследствие обзора научных работ в области данных исследований выявлено, что наибольший интерес представляют материалы, полученные на основе ортониобатов редкоземельных металлов, которые показали отличную протонную проводимость при промежуточных температурах (400–900°C) в водороде или водосодержащей атмосфере. Дальнейшее увеличение подвижности протонов в материалах на основе LaNbO_4 было достигнуто допированием таких элементов, как стронций (Sr), церий (Ce), иттербий (Yb), празеодим (Pr), молибден (Mo), магний (Mg), медь (Cu) и кальций (Ca) и другие. Ортониобат лантан - LaNbO_4 (LN) - является многообещающим кандидатом в качестве протонных проводящих электролитов в среднетемпературной области, с потенциальным применением в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и датчиках водорода, поэтому требует проведения дальнейших исследований в данной области.

Ключевые слова: перовскиты, ортониобат лантана, протонпроводящие композиты, допирование, твердооксидные топливные элементы.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-18-34>

Введение. Сложные оксидные соединения после температурной обработки в парах воды или водородсодержащей атмосфере начинают проявлять проводимость, частично или полностью обусловленную переносом протонов. Такие фазы относят к классу высокотемпературных выше 700°C протонных проводников [1].

Материалы, обладающие высокой протонной проводимостью, интересны в качестве альтернативных материалов для использования в промышленности. Поскольку водород является одним из основных химических энергоносителей, протонные проводники могут быть использованы в процессах, связанных с преобразованием химической энергии в электрическую. Например, в качестве чисто ионного проводника, служащего в качестве электролита в высокотемпературном твердооксидном топливном элементе или в виде смешанного высокотемпературного протонно-электронного проводника в мембране для выделения водорода

Большинство известных высокотемпературных протонных проводников относятся к классу сложнооксидных соединений со структурой перовскита или производных от нее. Установлено, что возможность внедрения воды (водорода) в данные фазы и концентрация образующихся протонных носителей напрямую связана с количеством вакансий кислорода в структуре оксидов [2,3,4].

Традиционными объектами исследования высокотемпературного протонного транспорта являются перовскитоподобные оксиды на основе цератов или цирконатов, такие как BaCeO_3 , BaZrO_3 , SrCeO_3 и SrZrO_3 , допированные редкоземельными элементами [5,6]. BaCeO_3 -допированные электролиты имеют плохую химическую и термическую стабильность, но высокую протонную проводимость во время окислительно-восстановительных циклов. Напротив, BaZrO_3 -допированные электролиты демонстрировали приемлемую химическую и термическую стабильность, но низкую протонную проводимость [7].

Оксиды, которые более устойчивы в атмосфере, содержащие CO_2 , показали протонную проводимость более чем на порядок ниже по сравнению с вышеупомянутыми перовскитами. Norbu и др. [8] продемонстрировали, что допированные редкоземельные полуторные оксиды проводят протоны, и их максимальная проводимость составила $7,5 \times 10^{-4}$ S/см для Gd_2O_3 , допированного Ca (900°C). Редкоземельные фосфаты образуют другой класс устойчивых к CO_2 , с заметной протонной проводимостью [9,10,11]. Фосфаты LaP_3O_9 , допированные Ca, демонстрируют самую высокую протонную проводимость, порядка 3×10^{-4} S/см (700°C), но стабильность данных материалов ограничена по отношению к температуре. Однако исследованные оксиды и фосфаты редкоземельных металлов, по существу, являются чистыми ионными проводниками и представляют, как таковые, не лучший вариант материалов для протон-проводящих мембран.

Относительно недавно был обнаружен другой класс протонных проводников - сложные оксиды с природной некомплектностью подрешетки кислорода (фазы со структурной разупорядоченностью). Ортониобат лантан- LaNbO_4 (LN) является многообещающим кандидатом в качестве протонных проводящих электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и датчиках водорода [11].

Семейство типа ABO_4 (силикаты, германаты, молибдаты, вольфраматы, ниобаты, тангалаты, ванадаты, фосфаты и т.д.) представляет собой класс материалов с разными областями применения, например, лазерные материалы, газоразделительные мембраны, электролиты топливных элементов [9,10]. Есть работы, в которых сообщается о редкоземельных ортониобатах (RENbO_4), а также о редкоземельных ортотангалатах (RETaO_4), начиная с 1960 г. [11-15], но до недавнего времени эти системы не были предметом исследования, которому научное сообщество уделяло большое внимание.

Известно, что RENbO_4 кристаллизуется в структуре типа фергусонита, то есть в моноклинной структуре (пространственная группа C_{2h}^6), претерпевая обратимое превращение сегнетоэластика в тетрагональную структуру типа шеелита (пространственная группа C_{4h}^6), устойчив только при высоких температурах ($> 700^\circ\text{C}$) [16-18]. В моноклинной фазе атомы Nb и RE занимают позиции Вайкоффа 4e, в то время как атомы O занимают позицию 8f, структура которой показана на рисунке 1, где можно идентифицировать октаэдры NbO_6 , связанные с образованием реберно-разделительных цепочек вдоль оси c. Класс демонстрирует несколько структурных фазовых переходов в зависимости от температуры и давления в последовательности от орторомбической через моноклинную к тетрагональной симметрии.

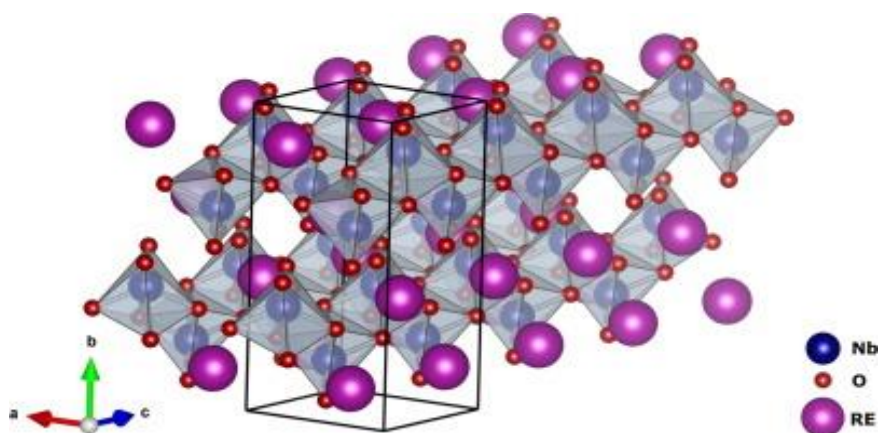


Рисунок 1. Структура моноклинной фазы RENbO_4 [19].

Тетрагональная фаза построена не на октаэдрах NbO_6 , а на несвязанных тетраэдрах NbO_4 , как показано на рисунке 2, причем атомы RE, Nb и O занимают по отдельности позиции 4b, 4a и 16f Вайкоффа соответственно. Параметры решетки соединений RENbO_4 , очевидно, будут зависеть от иона лантаноида.

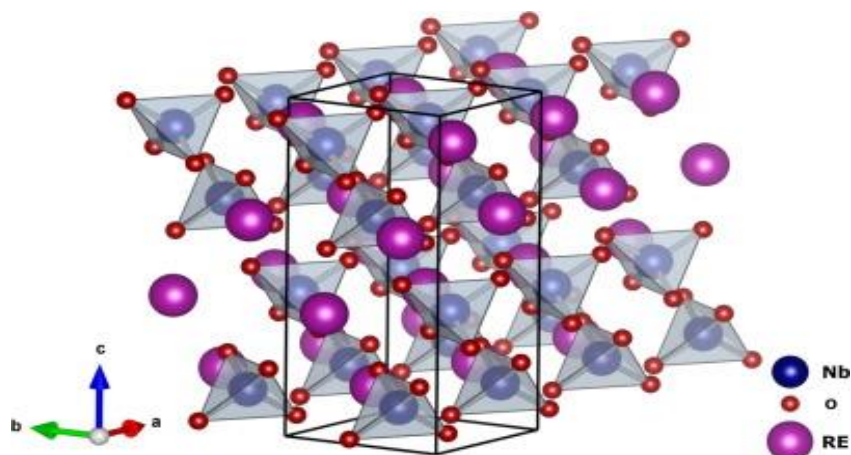


Рисунок 2. Структура тетрагональной фазы RENbO_4 [19].

По своей природе кристаллическая структура LaNbO_4 значительно более анизотропная по сравнению с широко изученными кубическими или ромбическими перовскитами. Допированный LaNbO_4 также показывает высокотемпературный фазовый переход, который явно влияет на протонную проводимость [20,21].

Фазовый переход LaNbO_4 из моноклинной ($m\text{-LaNbO}_4$) в тетрагональную ($t\text{-LaNbO}_4$) симметрию с ростом температуры был подробно исследован авторами К.Р.Ф. Siqueira, R.L. Moreira [22], он был охарактеризован как фазовый переход второго рода. Обе структуры содержат изолированные NbO_4 -тетраэдры, связанные с ионами La восьмикратной координации с кислородом [22,23]. Температура этого перехода ($T_{\text{пер.}}$) варьируется в диапазоне 510-715°C [21,24,25].

Элементарная ячейка $m\text{-LaNbO}_4$ имеет параметры ячейки $a=5,567\text{Å}$, $b=5,204\text{Å}$ и $c=1,53\text{Å}$ с $\beta=94,1^\circ$, составляя объем элементарной ячейки $333,18\text{ Å}^3$ [26], что отображается на рисунке 3а. Nb имеет координацию 4 с кислородом, образуя изолированные искаженные тетраэдрические

единицы. Есть две позиции кислорода в низкотемпературной фазе, на расстоянии относительно Nb около 1,90Å и 1,85Å, при комнатной температуре для O (1) и O (2) соответственно. La имеет только одну позицию в структуре; однако La имеет переменное межслойное расстояние в направлении b, где слой O (1) -ионов дает более короткое расстояние, а слой O (2) - ионов - более длинное межслойное расстояние. Высокотемпературная фаза имеет тетрагональную структуру, показанную на рисунке 3b, которая изоструктурна структуре шеелита, CaWO_4 . В $t\text{-LaNbO}_4$ кислород имеет один сайт, а слои La имеют равные межатомные расстояния.

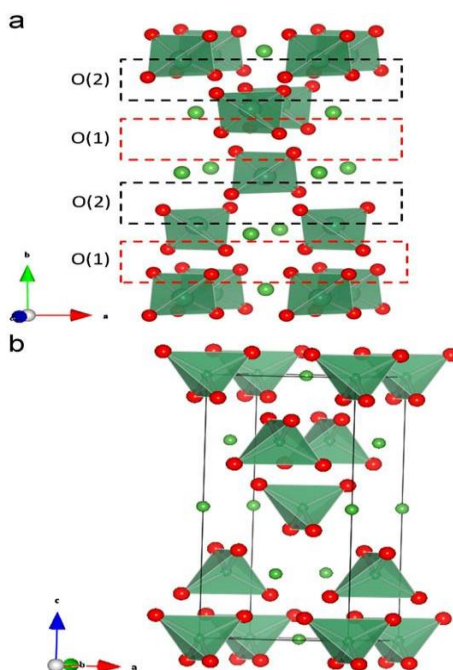


Рисунок 3. (а) Структура моноклинного LaNbO_4 , где b-направление представляет собой длинную ось моноклинной структуры. Показаны тетраэдрические единицы NbO_4 . Пунктирные линии представляют два разных слоя кислородных узлов O (1) (красная линия) и O (2) (черная линия). (б) Структура тетрагонального LaNbO_4 , где c-направление представляет собой длинную ось. Кислород (красные сферы), лантан (зеленые сферы) и ниобий (внутри тетраэдров) [27]

Авторами Shoujun Ding и др. [28] была изучена электронная структура и оптические свойства LaNbO_4 . Установлено, что низкотемпературная фаза LaNbO_4 является моноклинной. Измеренная порошковая рентгенограмма синтезированного LaNbO_4 образца показана на рис. 4 (а) (черная линия). Видно из рисунка, что положение и форма дифракционных пиков сравнивались с расчетной в ICSD № 81616. Вследствие анализа было установлено, что синтезированный образец LaNbO_4 относится к моноклинной системе с пространственной группой $I2/a$. Структура решетки и координаты атомов для моноклинного LaNbO_4 показаны на рис. 4 (б).

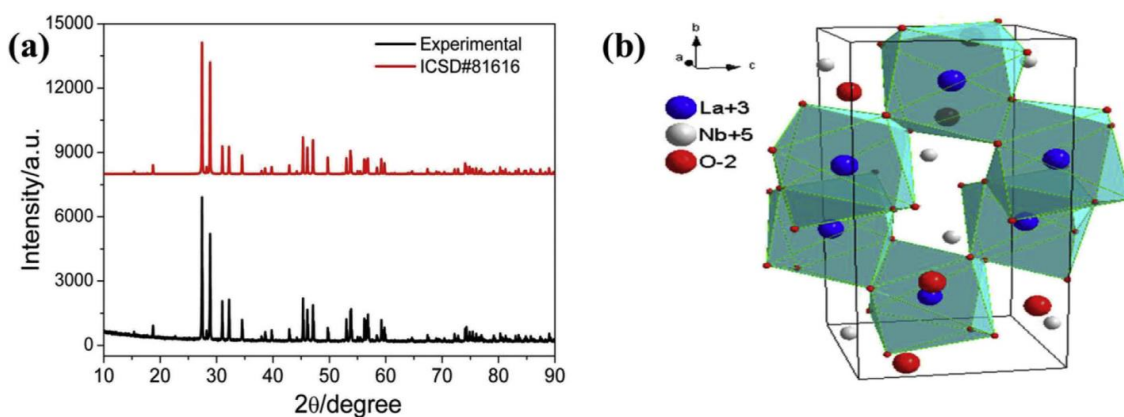


Рисунок 4. (а) Рентгенограммы LaNbO_4 и LaNbO_4 , полученные из ICSD № 81616. (б) Структура решетки и координаты атома для LaNbO_4

Структурно-механические свойства LaNbO_4 были исследованы авторами Brunckova и др. [29]. По их данным моноклинная фаза LaNbO_4 формируется после отжига при 900°C . При низких температурах 200, 400 и 750°C прокаливания LaNbO_4 рентгенограммы подтверждают образование аморфной фазы (рис. 5а). На рис. 5б рентгеноструктурный анализ показывает образование пирохлора (монокл.) LaNbO_4 (JCPDS 71-1405). После отжига при 750°C , основная фаза LaNbO_4 и примесная Nb_2O_5 были обнаружены в предшественниках LN.

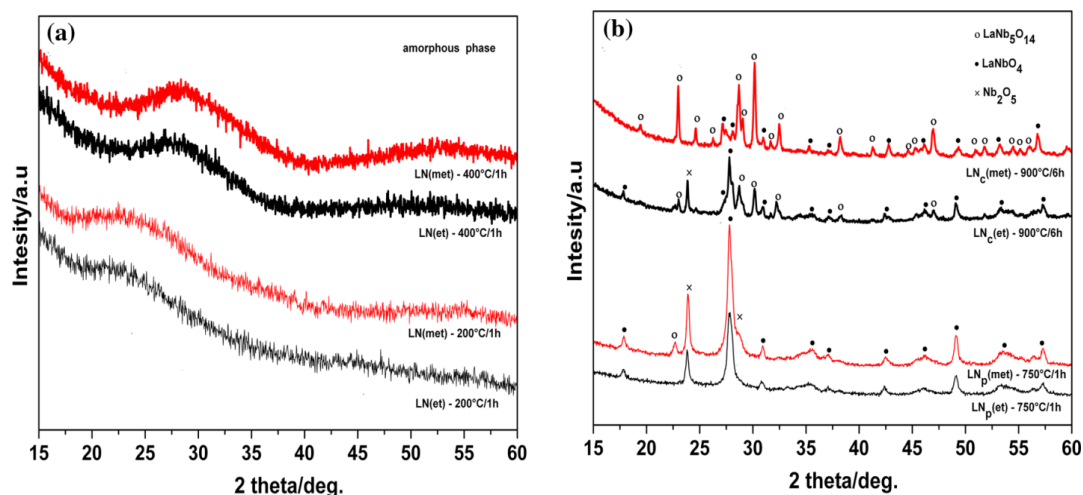


Рисунок 5. Рентгенограммы предшественников LN этанол или LN в метаноле после прокаливания при 200, 400°С и 750°С и LN с этанолом или LN с метанолом после отжига при 900°С.

Основной интерес к редкоземельным ортониобатам связан с протонной проводимостью, что может иметь потенциальное применение ТОТЭ [21]. Первая работа, в которой сообщается о протонной проводимости данных материалов, датирована 2006 годом (R. Haugrud и T. Norby) [21], и, хотя авторы изучали как редкоземельные ортониобаты, допированные Са, так и Sr, а также ортотанталаты, основное внимание было уделено протонной проводимости во влажной атмосфере H₂.

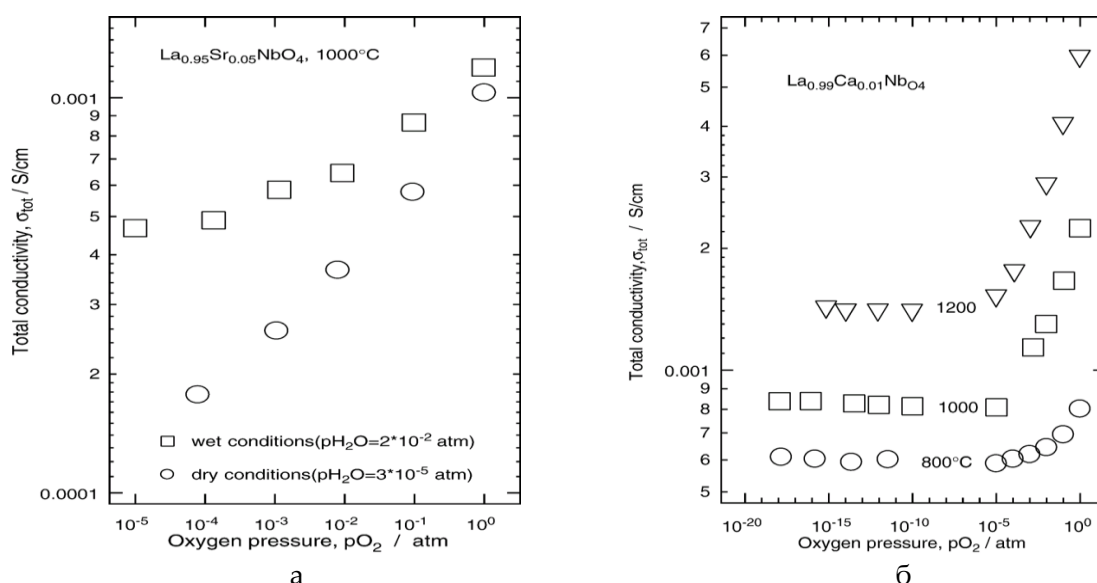


Рисунок 6. Общая проводимость как функция давления кислорода в сухом и влажном водороде для $La_{0.95}Sr_{0.05}NbO_4$ при $1000^\circ C$ и $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$ при 800, 1000 и $1200^\circ C$ для $p(H_2O) = 0,025$ атм) [21].

Авторы четко определили протонную проводимость для этих образцов, увеличивающуюся с ростом температуры от 400 до $1200^\circ C$. Как правило, между 400 и $600^\circ C$ можно было заметить разрыв в наклоне проводимости, который был связан с фазовым превращением из моноклинной в тетрагональную фазу. $LaNbO_4$, допированный кальцием, имел наибольшую проводимость, достигая $\sim 10^{-3} S/cm$ (рис. 6). Было обнаружено, что аналогичные ортотанталаты ведут себя так же, как и ниобаты, но значения протонной проводимости почти на полпорядка ниже. Кроме того, поскольку их фазовый переход намного выше, то танталаты сохраняют моноклинную структуру при $1200^\circ C$. Авторы ссылаются на то, что «тетрагональный полиморф ниобатов, как правило, демонстрирует более экзотермическую (более отрицательную) энтальпию гидратации и, таким образом, легче гидратируется, чем моноклинный полиморф танталатов».

T. Norby [21] предложил, что частичное замещение Nb на Ta может минимизировать этот эффект. Тот факт, что эти материалы являются оксидами (без Ba или Sr в качестве основных компонентов) с наибольшей из известных протонных проводимостей, делает их особенно интересными для использования в качестве электролитов топливных элементов и датчиков влажности, как упоминалось выше [21]. Поэтому неудивительно, что после этой работы было проведено много других исследований протонной проводимости, особенно для $LaNbO_4$ [22, 26, 30-37].

По литературным данным материалы на основе ортониобатов редкоземельных металлов показали отличную протонную проводимость при промежуточных температурах (400 – $900^\circ C$) в водороде или водосодержащей атмосфере. Дальнейшее увеличение подвижности протонов в материалах на основе $LaNbO_4$ было достигнуто допированием такими элементами, как стронций (Sr), церий (Ce), иттербий (Yb), празеодим (Pr), молибден (Mo), магний (Mg), медь (Cu) и кальций (Ca) [23, 38, 39, 40-45].

Например, Harald Fjeld и соав. [38] исследовали электрические свойства межзеренных границ в $0,5\%$ Sr-допированного $LaNbO_4$, чтобы выяснить, что вызывает граничную проводимость

в этом протонном проводнике. Как видно по результатам, конкретная проводимость на границе зерна $\text{La}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{NbO}_{4-\delta}$ на 4 порядка ниже чем внутренняя проводимость в зерне при 400°C . Измерения изотопного обмена водорода показали, что протоны являются основным носителем заряда на межзеренной границе. На основании экспериментов по отжигу в различных атмосферах было обнаружено, что межзеренная граница зерен сильно зависит от $p\text{H}_2\text{O}$ внутренней проводимости зерна при 400°C . Это указывает на то, что слои пространственного заряда играют роль в поведении проводимости границ зерен при акцепторном допировании LaNbO_4 .

Yong Cao и др. [39] исследовали и доказали, что проводимость LaNbO_4 , допированном Се и Yb ($\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Yb}_y\text{NbO}_4$), на 1–2 порядка выше, чем у исходного LaNbO_4 в разных средах (в сухом и влажном воздухе, влажной атмосфере с 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$) и максимальное значение $4,7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ было получено во влажном воздухе при 900°C .

Dzierzgowski и соавторами [44] были успешно синтезированы плотные образцы, допированного празеодимом $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$, празеодимом и кальцием $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,08}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ и $\text{La}_{0,88}\text{Pr}_{0,1}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$. По результатам работы значения общей проводимости для всех трех образцов не сильно изменяются. Тем не менее, при 700°C это наименьшее значение для $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$ в атмосфере сухого воздуха - $3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ (когда для допированных образцов в два раза выше ($6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) и самые высокие для допированных образцов во влажном водороде - $30 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ($9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$). Данные, представленные на рисунке 8, показывают, что в случае образцов $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,08}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ и $\text{La}_{0,88}\text{Pr}_{0,1}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ при изменении влажности атмосферы, при переключении с сухого на влажный воздух, значения общей проводимости составляют $6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ на сухом воздухе и $20 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ на влажном воздухе 700°C , а для образца $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$ изменение составляет ($3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ и $8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ при 700°C для сухого и влажного воздуха соответственно), такая разница, вероятно, является результатом различной концентрации вакансии кислорода в $\text{La}_{0,98-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ и $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$ образцах.

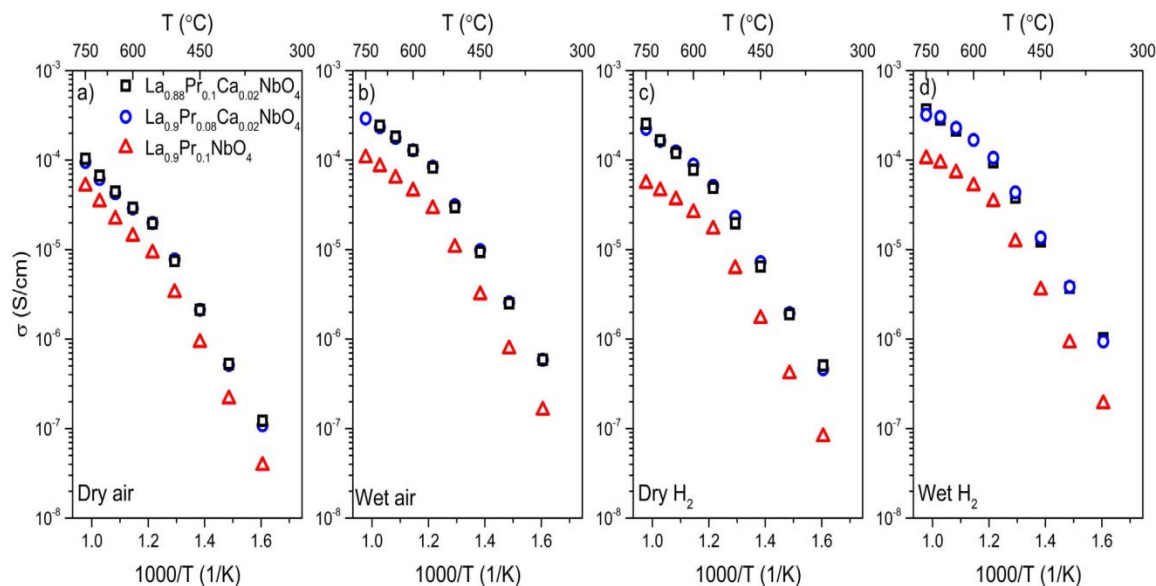


Рисунок 8. Общая проводимость $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$, $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,08}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ и $\text{La}_{0,88}\text{Pr}_{0,1}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$, измеренная в (а) сухом воздухе, (б) влажном воздухе, (с) сухом H_2 и (д) мокром H_2 [44].

Также авторами Yong Cao и др. [46] был получен LaNbO_4 , допированный молибденом с различным содержанием ($x = 0, 0,10, 0,15, 0,20$ и $0,30$). Общая проводимость $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$ составила $2,65 \times 10^{-2}$ и $8,11 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$ при 900°C на воздухе и 5 об.% $\text{H}_2\text{-N}_2$ можно увидеть в рисунке 7 соответственно.

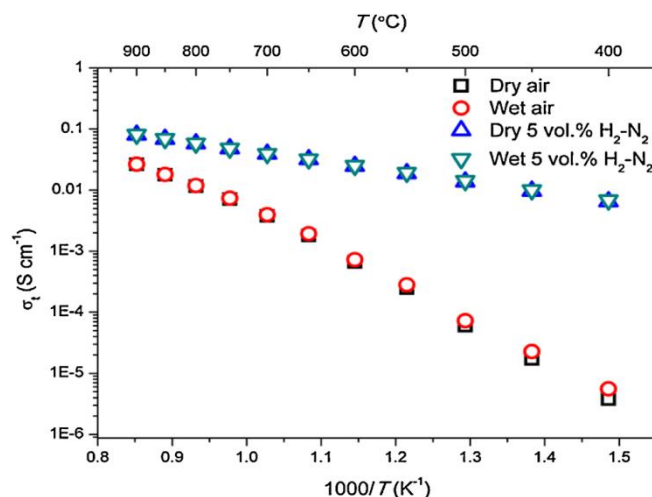


Рисунок 7. Общая проводимость σ_t $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$ как функция температуры в воздухе и 5 об.% $\text{H}_2\text{-N}_2$ атмосферы [46]

Транспорт иона при температуре от 500 до 900°C $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$ количество был выше 0,95 в окислительной атмосфере и ниже 0,51 в восстановительной атмосфере. Высокая проводимость и смешанная проводимость в восстановительной атмосфере была связана с изменением валентности некоторых ионов Мо с +6 до +δ (≤4).

А. Mielewczyk-Gryn и соавторами [47] синтезированы LaNbO_4 , допированные магнием (Mg). По результатам исследований электропроводность $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$ достигала значения 2 S/cm^{-1} во влажном водороде при 720°C . Значения проводимости и энергии активации предполагают, что в случае легирования магнием (Mg) ниобат лантана данный механизм проводимости можно рассматривать как ионную (протонную).

Т. Miruszewski и соав. [48] исследовали проводимость ортониобата лантана, допированного Са ($\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$) во влажном воздухе при 600°C . Результаты электрических характеристик показывают, что преобладающий заряд в виде протонов переносится в материале во всем измеренном диапазоне температур и показывает общее значение электропроводности $4,0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$. Рассчитанные энергии активации были равны $(0,81 \pm 0,04) \text{ эВ}$ в сухой и $(0,73 \pm 0,06) \text{ эВ}$ во влажной среде. Это указывает на то, что при структурировании была успешно стабилизирована высокотемпературная тетрагональная фаза.

При допировании LaNbO_4 кальцием получена самая высокая протонная проводимость по сравнению с другими системами. Такая высокая протонная проводимость может быть объяснена более высокой концентрацией кислородных вакансий, вызванных акцепторным легированием, и изменением параметров решетки при введении Са по сравнению с другими [43-45].

Кроме того, допированный кальцием LaNbO_4 был дополнительно исследован авторами Cecilia Solís, José M. Serra [49], которые изучали структурные характеристики и транспортные свойства при допировании в положении А катионами (Ce и Pr), например, $\text{La}_{0,895}\text{Ca}_{0,005}\text{Ce}_{0,1}\text{NbO}_{4\pm\delta}$ (LCN), $\text{La}_{0,895}\text{Ca}_{0,005}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4\pm\delta}$, и положении В, на примере катионов Mn, $\text{La}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}\text{Mn}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_{4\pm\delta}$.

Данные проводимости были проанализированы в диапазоне температур от 400 до 800°C в зависимости от парциального давления кислорода в сухой атмосфере и при различной

влажности. Все соединения имеют изменения энергии активации в структуре моноклинного фергусонита (при низкой температуре) - 0,76 эВ и 0,55 эВ для тетрагональной фазы шеелита (при высокой температуре) из-за фазового перехода около 550°C. Во влажных условиях проводимость является преимущественно протонной во всех соединениях, кроме образца, допированного церием в окислительной атмосфере. Проводимость образца, допированного Се, является преимущественно электронной при высоких pO_2 и высоких температурах, в то время как он становится более ионным при низких pO_2 и температурах. Комбинация электронной и протонной проводимости n-типа для допированных Се образцов дает потенциальное применение их в качестве анодного компонента для протонопроводящих топливных элементов на основе LCN. Кроме того, LCN, допированный Pr, показывает высокую электронную проводимость p-типа при высоком pO_2 в сочетании с протонной проводимостью, который представляют интерес для катодных компонентов протон-проводящих топливных ячеек на основе LCN. Также добавление Pr и Се позволило увеличить спекание в отношении порошков LCN. Вместе с тем были изучены и соотнесены энергия активации и предэкспоненциальный множитель во влажной атмосфере. Было обнаружено, что они подчиняются закону Мейера – Нельделя, также была оценена энергия активации протонов в обеих кристаллических структурах.

Ниобаты лантана с общими формулами $La_{0,99}X_{0,01}Nb_{0,99}Al_{0,01}O_{4-\delta}$ и $La_{0,99}X_{0,01}Nb_{0,99}Ti_{0,01}O_{4-\delta}$, где X = Mg, Ca, Sr или Ba были синтезированы Ивановой и соавт. [30]. По результатам исследований оказалось, что большинство совместно допированных ниобатов проявляют заметную протонную проводимость во влажных средах при средних температурах. Соединения, допированные стронцием (Sr) или кальцием (Ca), демонстрируют наивысшую общую электропроводность со значениями для LSNA, равных 6×10^{-4} S/см и 3×10^{-4} S/см во влажном воздухе и во влажном 4% H_2 -Ar (900°C) соответственно.

С целью увеличения проводимости LCN Mingming Li и соавт. [42] были синтезированы соединения $La_{0,95}Ca_{0,05}Nb_{1-x}Co_xO_4$ в соотношения ($x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05$). Co и Ca были одновременно введены в твердый раствор $LaNbO_4$, заняв место в позиции La и Nb катионов соответственно. Плотные керамические таблетки $La_{0,95}Ca_{0,05}Nb_{1-x}Co_xO_4$ были получены путем спекания при 1300°C с использованием кобальта в качестве вспомогательного средства для спекания. Измерения проводимости были проведены для всех образцов во влажном воздухе. Результаты показывают, что проводимость $La_{0,95}Ca_{0,05}Nb_{1-x}Co_xO_4$ соединения выше, чем у $LaNbO_4$ из-за дополнительных вакансий кислорода, генерируемые Co и Ca при совместном введении. По результатам исследования, электропроводность $La_{0,95}Ca_{0,05}Nb_{1-x}Co_xO_4$ была значительно увеличена и достигла $2,41 \times 10^{-4}$ S/см⁻¹ при 800°C в среде влажного воздуха.

Допирование ниобата лантана в положении A и B подрешетки приводит к увеличению протонной проводимости [50]. В этих исследованиях Ca и Sn продемонстрировали, что они могут одновременно входить в решетку шеелита без образования примесных фаз. Проводимость $LaNbO_4$ была таким образом в значительной степени увеличена и достигает $2,96 \times 10^{-4}$ S/см при 800°C. Таким образом введение Ca-Sn-Co в $LaNbO_4$ позволяет использовать их в качестве электролита в ТОТЭ.

Выводы. Основная проблема, связанная с протонопроводящими ТОТЭ (H^+ -ТОТЭ) заключается в выборе оптимальных материалов (анод, катод, электролит) с улучшенными характеристиками, такими как высокая проводимость в среднем температурном рабочем диапазоне, стабильность в различных средах и т.д. В настоящее время перовскиты на основе ортониобата лантана являются одними из перспективных материалов для применения в ТОТЭ. Однако данный тип электролита требует дальнейшей модификации для достижения оптимальной производительности. Протонная проводимость электролита $LaNbO_4$ может быть увеличена путем допирования как А-подрешетки перовскита катионами, имеющими более

низкую валентность и большой ионный радиус, включая одновалентные (Na^+ , K^+), двухвалентные катионы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) или трехвалентные катионы (Fe^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+}), так и В-подрешетки перовскита катионами, имеющих высокую валентность с небольшим ионным радиусом, таким как W^{5+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Yb^{3+} и Y^{3+} . Тем не менее требуются дальнейшие исследования электролитов на основе LaNbO_4 для повышения их характеристик и реализации их практического применения. Поэтому авторами данной статьи проводятся исследования в данной области.

Список литературы

1. Пальгеев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН. -1998. -82с.
2. Haugrud R. High Temperature Proton Conductors// Fundamentals and Functionalities Trans Tech Publications. Switzerland. -2016.-Vol.8. -P.31-79.
3. Nur Lina Rashidah Mohd Rashid, Abdullah Abdul Samat, Abdul Azim Jais, Mahendra Rao Somalu, Andanastuti Muchtar, Nurul Akidah Baharuddin, Wan Nor Roslam Wan Isahak. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell// Ceramics International. - 2019. -Vol. 45. -P. 6605–6615.
4. Traversa E., Fabbri E. Proton conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs)// Woodhead Publishing Limited. -2012. -P. 513-537.
5. Medvedev D., Lyagaeva J., Gorbova E., Demin A., 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. -P. 38–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.001>
6. Samat A.A., Somalu M.R., Muchtar A., Hassan O.H., Osman N. LSC cathode prepared by polymeric complexation method for proton-conducting SOFC application// J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2016.-Vol.78. -P. 382–393.
7. Gui L., Ling Y., Li G., Wang Z., Wan Y., Wang R., He B., Zhao L. Enhanced sinterability and conductivity of $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by addition of bismuth oxide for proton conducting solid oxide fuel cells// Journal of Power Sources. -2016. -P. 369–375.
8. Kreuer K.D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state// Solid State Ionics. -1997.-Vol.97. -P. 55-62.
9. Norby T., Christiansen N. Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO_4 // Solid State Ionics. -1995. -Vol.77. -P. 240-243.
10. Amezawa K., Kjelstrup S., Norby T., Ito Y. Protonic and native conduction in Sr-substituted LaPO_4 studied by thermoelectric power measurements, J. Electrochem. Soc. -1998. -Vol.145. -P. 33-43.
11. Amezawa K., Kitajima Y., Tomii Y., Yamamoto N. High-Temperature Protonic Conduction in LaP_3O_9 // Electrochem. Solid-State. -2004. -Vol 7. -P. 252-263.
12. Rooksby H.P., White E.A.D., Langston S.A. Perovskite-type rare-earth niobates and tantalates// Journal of the American Ceramic Society. -1965. -Vol. 48. -P. 447-449.
13. Rooksby H.P., White E.A.D. Rare-earth niobates and tantalates of defect fluorite-and weberite-type structures// Journal of the American Ceramic Society. -1964. -Vol. 47. -P. 94-96
14. Rooksby H.P. White E.A.D. The structures of 1:1 compounds of rare earth oxides with niobia and tantalum// Acta Crystallographica. -1963. -Vol. 16. -P. 888-890.
15. Cashion J.D., Cooke A.H., Leask M.J.M., Thorp T.L., Wells M.R. Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounds, J Mater Sci. -1968. -Vol. 3. -P. 402-407.
16. Garton G., Wanklyn B.M. Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth

compounds// J Mater Sci. -1968. -Vol. 3. -P. 395-401.

17. Siqueira K.P.F., Moreira R.L., Dias A. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy// Chem Mater. -2010. -Vol. 22. -P. 2668-2674.

18. Kim D.-W., Kwon D.-K., Yoon S.H., Hong K.S. Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity// Journal of the American Ceramic Society. -2006, -Vol. 4. -P. 3861-3864.

19. Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects// Progress in Materials Science. -2016, -P. 1-37.

20. Haugrud R., Norby T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, Nat. Mater. -2006. -Vol. 5. -P.193-198.

21. Haugrud R., Norby T. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO_4 // Solid State Ionics. -2006. -Vol. 177. -P. 1129-1135.

22. Siqueira K.P.F., Moreira R.L., Dias A. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy// Chem Mater. -2010. -Vol. 22. P. 2668-2674

23. Jian L., Wayman M. Protonic conduction in Sr-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{PO}_4$ // Journal of Solid State Chemistry. -1996. -Vol.79. -P. 65-69.

24. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.-A. High-Temperature Proton-Conducting Lanthanum Ortho-Niobate-Based Materials. Part II: Sintering Properties and Solubility of Alkaline Earth Oxides// American Ceramic Society. -2008. -Vol. 3. -P. 879-881.

25. Hang-Won Lee, Jeong-Hyun Park, Sahn Nahm, Dong-Wan Kim, Jae-Gwan Park. Low-temperature sintering of temperature-stable LaNbO_4 microwave dielectric ceramics// Materials Research Bulletin. -2010. -Vol. 45. P. 21–24.

26. Machida M., Kido J., Kobayashi T., Fukui S., Koyano N., Suemune Y. Lithium battery having a large capacity using Fe_3O_4 as a cathode material// Journal of Solid State Chemistry. -2005. -P. 25-32.

27. Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M., Eriksson S.G., Norby T., Haugrud R., Knee C.S. Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in LaNbO_4 and its relation to proton mobility// Journal of Solid State Chemistry. -2012. -Vol. 187. -P. 27–34.

28. Shoujun Ding, Haotian Zhang, Yuanzhi Chen, Qingli Zhang, Renqin Dou, Wenpeng Liu, Guihua Sun, Dunlu Sun. Structure, electronic and optical properties of LaNbO_4 . An experimental and first-principles study// Solid State Communications. -2018. -Vol. 277. -P. 7–12.

29. Brunckova H., Medvecký L., Hvizdos P., Durisin J., Girman V. Structural and mechanical properties of sol-gel prepared pyrochlore lanthanum niobates, J Mater Sci. -2015. -Vol. -P. 7197–7207. doi: 10.1007/s10853-015-9274-8.

30. Mariya E. Ivanova, Wilhelm A. Meulenbergh, Justinas Palisaitis, Doris Sebold, Cecilia Solís, Mirko Ziegner, Jose M. Serra, Joachim Mayer, Michael Hänsel, Olivier Guillon. Functional properties of $\text{La}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{La}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$ proton conductors where X is an alkaline earth cation// Journal of the European Ceramic Society. -2015. -Vol. 35. -P. 1239–1253.

31. Kepaptsoglou D.M., Hadidi K., Løvvik O.M., Magraso A., Norby T., Gunnaes A.E. Interfacial charge transfer and chemical bonding in a Ni- LaNbO_4 cermet for proton conducting solid oxide fuel cell anodes// Solid State Communications. -2012. -Vol. 24. -P. 4152–4159.

32. Amsif M., Marrero López D., Ruiz Morales J.C., Savvin S., Núñez P. Low temperature sintering of LaNbO_4 proton conductors from freeze-dried precursors, Solid State Communications. -2012. -Vol. 32. -P. 1235–1244.

33. Mather G.C., Fisher C.A.J., Islam M.S. Defects, dopants, and protons in LaNbO_4 , Journal of Solid State Chemistry. -2010. -Vol. 22. -P. 5912–5917.

34. Tolchard J.R., Lein H.L., Grande T. Chemical compatibility of proton conducting LaNbO_4 electrolyte with potential oxide cathodes, Journal of Solid State Chemistry. -2009. -Vol. 29. -P. 2823–2830.

35. Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials, *Journal of Solid State Chemistry*. -2008. -Vol. 30. -P. 1258-1264.
36. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.A. Sandvik Sanergy HT-A potential interconnect material for LaNbO₄-based proton Ceramic fuel cells// *Journal of Solid State Chemistry*. -2008. -Vol. 3. -P. 879-885.
37. Mokkelbost T., Andersen Ø., Strøm R.A., Wiik K., Grande T., Einarsrud M.A. Hightemperature protonconducting LaNbO₄ based materials: powder synthesis by spray pyrolysis, *Journal of Solid State Chemistry*. -2007. -P. 3395–3400.
38. Fjeld H., Kepaptsoglou D. M., Haugrud R., Norby T., Reidar Haugrud. Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped LaNbO₄// *Solid State Ionics*. -2010. -Vol. 181. -P. 104-109.
39. Yong Cao, Bo Chi, Jian Pu, Li Jian. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO₄// *Journal of the European Ceramic Society*. -2014. -Vol. 3. -P. 1981–1988.
40. Mingming Li, Runping Wu, Lin Zhu, Jigui Cheng, Tao Hong, Chenxi Xu. Enhanced sinterability and conductivity of cobalt doped lanthanum niobate as electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cell// *Ceramics International*. -2019. -Vol. 145. -P. 573-578.
41. Hakimova L., Kasyanova A., Farlenkov A., Lyagaeva J., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. Effect of isovalent substitution of La³⁺ in Ca-doped LaNbO₄ on the thermal and electrical properties// *Ceramics International*. -2019. -Vol. 45. P. 209 – 215.
42. Cavallaro Andrea, Solís Cecilia, Garcia Pablo R., Ballesteros Belen, Serra Jose M., Santiso Jose L. Epitaxial films of the proton-conducting Ca-doped LaNbO₄ material and a study of their charge transport properties// *Solid State Ionics*. -2012. -Vol. 216. -P. 25–30.
43. Sadykov V.A., Bepalko Yu.N., Krasnov A.V., Skriabin P.I., Lukashevich A.I., Fedorova Yu.E., Sadvovskaya E.M., Ereemeev N.F., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Belyaev V.D., Uvarov N.F., Ulihin A.S., Skovorodin I.N. Novel proton-conducting nanocomposites for hydrogen separation membranes// *Solid State Ionics*. -2018. -Vol. 322. -P. 69–78.
44. Dzierzgowski K., Wachowski S., Gojtowska W., Lewandowska I., Jasiński P., Gazda M., Mielewczyk-Gryn A. Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties// *Ceramics International*. -2018. -Vol. 144. -P. 8210–8215.
45. João P.C. do Nascimento, Felipe F. do Carmo, Marcello X. Façanha, José E.V. de Moraes, Antonio J.M. Sales, Humberto D. de Andrade, Idalmir S. Queiroz Júnior, Antonio S.B. Sombra. Visible and near- infrared luminescent properties of Pr³⁺/Yb³⁺ Co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors// *Optical Materials*. -2019. -P. 109 -119.
46. Yong Cao, Nanqi Duan, Xin Wang, Bo Chi, JianPu, Li Jian. Enhanced electrical conductivity of Mo-doped LaNbO₄// *Journal of the European Ceramic Society*. -2015. -Vol. 35. -P. 1979–1983.
47. Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Zagórski K., Jasiński P., Gazda M. Characterization of magnesium doped lanthanum orthoniobate synthesized by molten salt route// *Ceramics International*. -2015. -Vol. 41. -P. 7847–7852.
48. Miruszewski T., Winiarz P., Dzierzgowski K., Wiciak K., Zagórski K., Morawski A., Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Strychalska-Nowak J., Sawczak M., Gazda M. Synthesis, microstructure and electrical properties of nanocrystalline calcium doped lanthanum orthoniobate// *Journal of Solid State Chemistry*. -2019. -Vol. 270. -P.601–607.
49. Solís C., Serra J. M. Adjusting the conduction properties of La_{0.995}Ca_{0.005}NbO_{4-δ} by doping for proton conducting fuel cells electrode operation// *Solid State Ionics*. -2011. -Vol. 190. -P. 38–45.
50. Xiaowei Chi, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, Yu Liu. Xiaowei Chi, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, Yu Liu. Enhanced conductivity of lanthanum niobate proton conductor by A and B-site co-doping: Synthesis, phase, microstructure and transport properties// *Solid State Ionics*. -2014. -Vol. 268. -P. 326–329.

Лантан ортониобатына негізделген электролиттерге шолу. Құрылымы мен протон өткізгіштігі

Аңдатпа. Соңғы жылдары қатты дене химиясындағы басым бағыттардың бірі жоғары температуралы протон өткізгіштік қасиетке ие наноккомпозиттерді зерттеу болып табылады. Термиялық өңдеуден кейін күрделі оксид қосылыстары су буында немесе құрамында сутегі бар атмосферада протон өткізгіштік қасиет көрсете бастайтыны және мұндай фазалар жоғары температуралы <700°C протон өткізгіштер ретінде белгілі.

Өнеркәсіпте жоғары протон өткізгіштігі бар наноккомпозиттерді балама материалдар ретінде пайдалану қазіргі таңда ғалымдар үшін өзекті мәселелердің бірі болып отыр. Сутегі химиялық энергияның негізгі тасымалдаушыларының бірі болғандықтан, протон өткізгіштер химиялық энергияны электр энергиясына түрлендіруге байланысты процестерде қолданыла алады. Мысалы, таза протон өткізгіштік ретінде жоғары температуралы қатты оксидті отын элементтерінде электролит немесе сутегін бөлу үрдісінде жоғары температуралы аралас протон-электрон өткізгіші ретінде мембранада пайдаланылады.

Соңғы кездері жаңа протон өткізгіштік қасиетке ие күрделі оксидті наноккомпозит-лантан ортониобатты LaNbO_4 ашылды. Ортониобат лантан LaNbO_4 , орташа температура ауқымындағы қатты оксидті отын жасушаларында және сутегі дачиктерінде таптырмас күрделі оксид.

Бұл мақалада аралас ион-электрон өткізгіш қасиеті бар лантан ортониобаттарына LaNbO_4 негізделген материалдарға шолу жасалды. Лантан ортониобаты LaNbO_4 490-525°C температурада фазалық ауысуға ұшырайды (екінші типтегі), онда фергусонит құрылымы бар моноклиндік фаза шеелит құрылымымен тетрагональды фазаға өтеді. Сирек кездесетін ортониобаттар - перовскиттік құрылымы бар жоғары температуралы протон өткізгіштердің жаңа класы, олар 700°C жоғары температурада $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ протон өткізгіштікке ие, ылғалды және байытылған CO_2 ортасында өте тұрақты, бұл оларды практикалық қолдану үшін тиімді материал етеді.

Сонымен, протон өткізетін наноккомпозиттердің қатты оксидті отын жасушаларында негізгі мәселесі - оңтайлы материалдарды (анод, катод, электролит) таңдау, орташа температура диапазонында жоғары өткізгіштік, түрлі орталарда тұрақтылық және т.б. Қазіргі уақытта, лантан ортониобатқа негізделген перовскит құрылымды күрделі оксидер қатты оксидті отын жасушаларында қолдануға арналған перспективті материалдардың бірі болып табылады. Алайда, электролиттің бұл түрі оңтайлы өнімділікке жету үшін қосымша өзгертуді қажет етеді, мысалы, А перовскит катионына төмен валенттілікке ие сілтілік металдар (Na^+ , K^+), екі валентті сілтілік жерметалдар (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) және үш валентті (Fe^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+}) катиондар орналастыру арқылы, керісінше, перовскит В катионы W^{5+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Yb^{3+} және Y^{3+} сияқты кішкентай иондық радиусы бар жоғары валенттілікке ие катиондармен қамтамасыз ету арқылы жүзеге асады. Дегенмен, LaNbO_4 негізіндегі электролиттерді одан әрі зерттеу олардың сипаттамаларын жоғарылату және практикалық қолдану үшін қажет.

Түйін сөздер: перовскит, лантан ортониобаты, протон өткізгіш композиттер, допирлену, қатты оксидті отын элементтері.

D.T.Altynbekova¹, B.K. Massalimova¹, Yu.N. Bespalko², V.A. Sadykov^{2,3}

¹M.Kh. DulatyTaraz State University, Taraz, Kazakhstan;

²G.K. Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

³Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

Review of lanthanum orthoniobate-based electrolytes. Structure and proton conductivity

Abstract. In this paper, we review the most important scientific works devoted to the study of materials with high proton conductivity, which are of interest as alternative materials for industrial use. It can be seen from the research results that the majority of high-temperature proton conductors belong to the class of complex oxide compounds with the perovskite structure or derivatives from it.

Scientists have investigated the structural-mechanical, electronic and optical properties of lanthanum orthoniobates LaNbO_4 , the results of which show several structural phase transitions depending on temperature and pressure in a sequence from orthorhombic through monoclinic to tetragonal symmetry. The crystal structure of LaNbO_4 was found to be much more anisotropic in nature compared to the widely studied cubic or rhombic perovskites. Doped LaNbO_4 also shows a high temperature phase transition that clearly affects proton conductivity. It has also been proven that the low-temperature phase of LaNbO_4 is monoclinic.

From a review of scientific works in the field of these studies, it was revealed that materials obtained on the basis of rare earth metal orthoniobates, which showed excellent proton conductivity at intermediate temperatures (400-900°C) in hydrogen or a water-containing atmosphere, are of the greatest interest. A further increase in the mobility of protons in materials based on LaNbO_4 was achieved by doping with such elements as strontium (Sr), cerium (Ce), ytterbium (Yb), praseodymium (Pr), molybdenum (Mo), magnesium (Mg), copper (Cu) and calcium (Ca) and others. Lanthanum orthoniobate - LaNbO_4 (LN) is a promising candidate as proton conductive electrolytes in the mid-temperature range, with potential applications in solid oxide fuel cells (SOFCs) and hydrogen sensors, therefore, requires further research in this area.

Key words: perovskites, lanthanum orthoniobate, proton-conducting composites, doping, solid oxide fuel cells.

References

1. Palguez S.F. Vysokotemperaturnye protonnye tverdye jelektrolity. Ekaterinburg. [High-temperature proton solid electrolytes] Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 1998, 82.
2. Haugrud R. High Temperature Proton Conductors. Fundamentals and Functionalities Trans Tech Publications, Switzerland, 8, 31-79 (2016).
3. Nur Lina Rashidah Mohd Rashid, Abdullah Abdul Samat, Abdul Azim Jais, Mahendra Rao Somalu, Andanastuti Muchtar, Nurul Akidah Baharuddin, Wan Nor Roslam Wan Isahak. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell, *Ceramics International*, 45, 6605–6615(2019).
4. Traversa E., Fabbri E. Proton conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs), Woodhead Publishing Limited, 513-537(2012).
5. Medvedev D., Lyagaeva J., Gorbova E., Demin A., Tsiakaras P. Advanced materials for SOFC application: strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes, *Progress in Materials Science*, 38–79 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.001>
6. Samat A.A., Somalu M.R., Muchtar A., Hassan O.H., Osman N. LSC cathode prepared by polymeric complexation method for proton-conducting SOFC application, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 78, 382–393(2016).
7. Gui L., Ling Y., Li G., Wang Z., Wan Y., Wang R., He B., Zhao L. Enhanced sinterability and

conductivity of $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by addition of bismuth oxide for proton conducting solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 369–375 (2016).

8. Kreuer K.D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state, *Solid State Ionics*, 97, 55-62(1997).

9. Norby T, Christiansen N. Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO_4 , *Solid State Ionics*, 77, 240-243(1995).

10. Amezawa K, Kjelstrup S, Norby T, Ito Y. Protonic and native conduction in Sr-substituted LaPO_4 studied by thermoelectric power measurements, *J. Electrochem. Soc*, 145, 33-43(1998).

11. Amezawa K, Kitajima Y, Tomii Y, Yamamoto N. High-Temperature Protonic Conduction in LaP_3O_9 , *Electrochem. Solid-State*, 7, 252-263(2004).

12. Rooksby H.P., White E.A.D., Langston S.A. Perovskite-type rare-earth niobates and tantalates, *Journal of the American Ceramic Society*, 48, 447-449 (1965).

13. Rooksby H.P., White E.A.D. Rare-earth niobates and tantalates of defect fluorite-and weberite-type structures, *Journal of the American Ceramic Society*, 47, 94-96(1964).

14. Rooksby H.P., White E.A.D. The structures of 1:1 compounds of rare earth oxides with niobia and tantalum, *Acta Crystallographica*, 16, 888-890(1963).

15. Cashion J.D., Cooke A.H., Leask M.J.M., Thorp T.L., Wells M.R. Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounds, *J. Mater. Sci*, 3, 402-407(1968).

16. Garton G., Wanklyn B.M. Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounds, *J. Mater. Sci*, 3, 395-401(1968).

17. Siqueira K.P.F., Moreira R.L., Dias A. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy, *Chem. Mater.* 22, 2668-2674(2010).

18. Kim D.W., Kwon D.K., Yoon S.H., Hong K.S. Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity, *American Ceramic Society*, 4, 3861-3864(2006).

19. Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, *Progress in Materials Science*, 1-37(2016).

20. Haugrud R., Norby T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, *Solid State Ionics*, 5, 193-198(2006).

21. Haugrud R., Norby T. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO_4 , *Solid State Ionics*, 177, 1129-1135(2006).

22. Siqueira K.P.F., Moreira R.L., Dias A. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy, *Chem Mater*, 22, 2668-2674(2010).

23. Jian L., Wayman M. Protonic conduction in Sr-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{PO}_4$, *Journal of Solid State Chemistry*, 79, 65-69(1996).

24. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.-A. High-Temperature Proton-Conducting Lanthanum Ortho-Niobate-Based Materials. Part II: Sintering Properties and Solubility of Alkaline Earth Oxides, *Journal American Ceramic Society*, 3, 879-881(2008).

25. Hang-Won Lee, Jeong-Hyun Park, Sahn Nahm, Dong-Wan Kim, Jae-Gwan Park. Low-temperature sintering of temperature-stable LaNbO_4 microwave dielectric ceramics, *Materials Research Bulletin*, 45, 21–24(2010).

26. Machida M., Kido J., Kobayashi T., Fukui S., Koyano N., Suemune Y. Lithium battery having a large capacity using Fe_3O_4 as a cathode material, *Journal of Solid State Chemistry*, 25-32(2005).

27. Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M., Eriksson S.G., Norby T., Haugrud R., Knee C.S. Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in LaNbO_4 and its relation to proton mobility, *Journal of Solid State Chemistry*, 187, 27–34(2012).

28. Shoujun Ding, Haotian Zhang, Yuanzhi Chen, Qingli Zhang, Renqin Dou, Wenpeng Liu, Guihua Sun, Dunlu Sun. Structure, electronic and optical properties of LaNbO_4 . An experimental and first-principles study, *Solid State Communications*, 277, 7–12(2018).

29. Brunckova H., Medvecký L., Hvizdos P., Durisin J., Girman V. Structural and mechanical properties of sol-gel prepared pyrochlore lanthanum niobates, *J Mater Sci*, 50, 7197–7207 (2015). doi: 10.1007/s10853-015-9274-8.
30. Ivanova Mariya E., Wilhelm A. Meulenberg, Justinas Palisaitis, Doris Sebold, Cecilia Solís, Mirko Ziegner, Jose M. Serra, Joachim Mayer, Michael Hänsel. Olivier Guillon. Functional properties of $\text{La}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{La}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$ proton conductors where X is an alkaline earth cation, *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 1239–1253 (2015).
31. Kepaptsoglou D.M., Hadidi K., Løvvik O.M., Magraso A., Norby T., Gunnaes A.E. Interfacial charge transfer and chemical bonding in a Ni-LaNbO₄ cermet for proton conducting solid oxide fuel cell anodes, *Solid State Communications*, 24, 4152–4159 (2012).
32. Amsif M., Marrero López D., Ruiz Morales J.C., Savvin S., Núñez P. Low temperature sintering of LaNbO₄ proton conductors from freeze-dried precursors, *Solid State Communications*, 32, 1235–1244 (2012).
33. Mather G.C., Fisher C.A.J., Islam M.S. Defects, dopants, and protons in LaNbO₄, *Journal of Solid State Chemistry*, 22, 5912–5917 (2010).
34. Tolchard J.R., Lein H.L., Grande T. Chemical compatibility of proton conducting LaNbO₄ electrolyte with potential oxide cathodes, *Journal of Solid State Chemistry*, 29, 2823–2830 (2009).
35. Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 30, 1258–1264 (2008).
36. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.A. Sandvik Sanergy HT – A potential interconnect material for LaNbO₄-based proton Ceramic fuel cells, *Journal of Solid State Chemistry*, 3, 879–885 (2008).
37. Mokkelbost T., Andersen Ø., Strøm R.A., Wiik K., Grande T., Einarsrud M.A. Hightemperature protonconducting LaNbO₄ based materials: powder synthesis by spray pyrolysis, *Journal of Solid State Chemistry*, 3395–3400 (2007).
38. Fjeld H., Kepaptsoglou D. M., Haugrud R., Norby T., Reidar Haugrud. Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped LaNbO₄, *Solid State Ionics*, 181, 104–109 (2010).
39. Yong Cao, Bo Chi, Jian Pu, Li Jian. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO₄, *Journal of the European Ceramic Society*, 3, 1981–1988 (2014).
40. Mingming Li, Runping Wu, Lin Zhu, Jigui Cheng, Tao Hong, Chenxi Xu. Enhanced sinterability and conductivity of cobalt doped lanthanum niobate as electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cell, *Ceramics International*, 145, 573–578 (2019).
41. Hakimova L., Kasyanova A., Farlenkov A., Lyagaeva J., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. Effect of isovalent substitution of La^{3+} in Ca-doped LaNbO₄ on the thermal and electrical properties, *Ceramics International*, 45, 209 – 215 (2019).
42. Cavallaro Andrea, Solís Cecilia, Garcia Pablo R., Ballesteros Belen, Serra Jose M., Santiso Jose L. Epitaxial films of the proton-conducting Ca-doped LaNbO₄ material and a study of their charge transport properties, *Solid State Ionics*, 216, 25–30 (2012).
43. Sadykov V.A., Bepalko Yu.N., Krasnov A.V., Skriabin P.I., Lukashevich A.I., Fedorova Yu.E., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Belyaev V.D., Uvarov N.F., Ulihin A.S., Skovorodin I.N. Novel proton-conducting nanocomposites for hydrogen separation membranes, *Solid State Ionics*, 322, 69–78 (2018).
44. Dzierzgowski K., Wachowski S., Gojtowska W., Lewandowska I., Jasiński P., Gazda M., Mielewczyk-Gryń A. Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties, *Ceramics International*, 144, 8210–8215 (2018).
45. João P.C. do Nascimento, Felipe F. do Carmo, Marcello X. Façanha, José E.V. de Moraes, Antonio J.M. Sales, Humberto D. de Andrade, Idalmir S. Queiroz Júnior, Antonio S.B. Sombra. Visible and near-infrared luminescent properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors, *Optical Materials*, 109 -119 (2019).

46. Yong Cao, Nanqi Duan, Xin Wang, Bo Chi, JianPu, Li Jian. Enhanced electrical conductivity of Mo-doped LaNbO_4 , Journal of the European Ceramic Society, 35, 1979–1983(2015)
47. Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Zagórski K., Jasiński P., Gazda M. Characterization of magnesium doped lanthanum orthoniobate synthesized by molten salt route, Ceramics International, 41, 7847–7852(2015).
48. Miruszewski T., Winiarz P., Dzierzgowski K., Wiciak K., Zagórski K., Morawski A., Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Strychalska-Nowak J., Sawczak M., Gazda M. Synthesis, microstructure and electrical properties of nanocrystalline calcium doped lanthanum orthoniobate, Journal of Solid State Chemistry, 270, 601–607 (2019).
49. Solís C., Serra J.M. Adjusting the conduction properties of $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{NbO}_{4-\delta}$ by doping for proton conducting fuel cells electrode operation, Solid State Ionics. 190, 38–45(2011).
50. Xiaowei Chi, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, Yu Liu. Xiaowei Chi, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, Yu Liu. Enhanced conductivity of lanthanum niobate proton conductor by A and B-site co-doping: Synthesis, phase, microstructure and transport properties, Solid State Ionics, 268, 326–329(2014).

Сведения об авторах:

Алтынбекова Д.Т. – докторант 3 курса специальности 6D060600–«Химия» Таразского регионального университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан.

Масалимова Б.К. - кандидат химических наук, ассоциированный профессор, заведующая кафедрой «Химия и химическая технология» Таразского регионального университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан.

Беспалко Ю.Н. - кандидат химических наук по специальности «02.00.15 - Кинетика и катализ», Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия.

Садыков В.А. - доктор химических наук, Институт катализа им. Борескова, профессор, Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия.

Altynbekova D.T.- 3rd year doctoral student of specialty 6D060600- "Chemistry" Taraz Regional University named after M.Kh. Dulati, Taraz, Kazakhstan.

Massalimova B. K.-candidate of chemical sciences, associated professor, manager of the department of "Chemistry and chemical technology", Taraz Regional University named after M.Kh. Dulati, Tole bi str. 60, Taraz, Kazakhstan.

Bespalko Yu.N.-PhD in specialty 02.00.15 - Kinetics and Catalysis, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia.

Sadykov V.A.-doctor of chemical sciences, professor, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia.