

УДК 544.3.01

**ОБРАЗОВАНИЕ СРЕДНЕЭНТРОПИЙНЫХ ФАЗ  
В СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМАХ,  
ВКЛЮЧАЮЩИХ LSCF И LSM ПЕРОВСКИТЫ**

А.С. Иванова\*, Е.М. Гусева, Р.А. Иванов, Е.А. Филонова

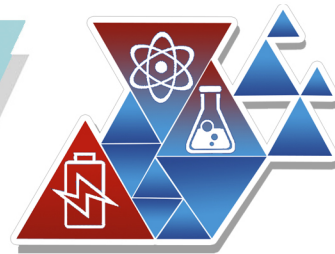
ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: a.s.ivanova@urfu.ru

Широкое внедрение в энергетику твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в настоящее время рассматривается как эффективный и более экологически чистый, чем сжигание природных углеводородов, способ получения энергии. Тем не менее, коммерческое использование ТОТЭ остается достаточно ограниченным вследствие высокого диапазона их рабочих температур, что приводит к значительным эксплуатационным расходам и деградации мощности высокотемпературных ТОТЭ при долговременной работе. Однако, уменьшение интервала рабочих температур ТОТЭ так же вызывает падение мощности ТОТЭ из-за возрастания поляризационного сопротивления катодного материала [1]. Кроме того традиционные катоды высокотемпературных ТОТЭ (перовскитные материалы  $(La,Sr)MO_3$ ,  $M = Fe, Co, Mn$ ) характеризуются наличием явления стронциевой сегрегации на поверхности катода [2], так же вызывающих деградацию ТОТЭ.

Актуальной стратегией повышения электрохимической активности традиционных перовскитов  $(La,Sr)MO_3$  рассматривается мультидопирование в вариантах средне- и высокоэнтропийного допирования [3]. С целью поиска новых материалов, перспективных для использования в среднетемпературных ТОТЭ, в настоящей работе изучены условия образования среднеэнтропийных фаз  $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x-y}Co_xMn_yO_3$  (LSCFM). Рассматриваемые в работе фазы LSCFM получены на основе традиционных катодных материалов высокотемпературных ТОТЭ  $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$  (LSCF) и  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ . Среднеэнтропийные фазы LSCFM представляют собой твердые растворы, образующиеся в тройной сложнооксидной системе  $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$  (LSF) –  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  (LSC) –  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  (LSM).

Проведенные в работе вычисления значений конфигурационной энтропии и факторов стабилизации для LSCFM показали, что значения энтропии смешения находятся в интервале  $0,324R \leq S_{conf} \leq 1,098R$ , значения факторов стабилизации структуры  $\delta$  в диапазоне  $0,001 \leq \delta \leq 0,07$  и значения факторов стабилизации заряда  $\chi$  в интервале  $0,001 \leq \chi \leq 0,10$ . Построенные трехмерные карты распределения  $S_{conf}$ ,  $\delta$ ,  $\chi$ , и фактора толерантности Гольдшмидта  $t$ , как функции состава



твердых растворов LSCFM, позволили выделить на фазовой диаграмме LSF–LSC–LSM область существования более стабильных со структурной точки зрения среднеэнтропийных фаз LSCFM.

Синтез порошковых образцов LSCFM при различных концентрациях  $x$  и  $y$  проводили методом пиролиза цитрат-нитратных композиций и по золь-гель технологии. Финальная температура отжига образцов составляла 1100 °С. После отжига образцы закаляли на комнатную температуру. Аттестацию образцов LSCFM проводили рентгенографически, с использованием дифрактометра Inel Equinox 3000 при 25 °С в Cu–K $\alpha$  излучении в интервале углов  $10 < 2\theta, ^\circ < 90$ . Кристаллоструктурные параметры твердых растворов LSCFM уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда при помощи программного пакета *Fullprof Suite*. Аппроксимацию и анализ структурных данных проводили при помощи программного пакета *Maple 12*.

На основе анализа данных по кристаллической структуре и концентрационным зависимостям параметров элементарных ячеек твердых растворов LSF–LSM, LSC–LSF, LSC–LSM была построена фазовая диаграмма тройной сложнооксидной системы LSF–LSC–LSM при 1100 °С на воздухе. На фазовой диаграмме были разграничены область образования твердых растворов LSCFM с ромбоэдрической структурой и область сосуществования твердых растворов LSCFM с ромбоэдрической и орторомбической структурой. Аппроксимация кристаллоструктурных данных для полученных фаз LSCFM позволила построить трехмерные и тепловые карты распределения параметров и объемов элементарной ячейки твердых растворов LSCFM на диаграмме LSF–LSC–LSM. С помощью фитинга экспериментальных точек на диаграмме LSF–LSC–LSM были получены уравнения плоскостей, отражающих зависимости параметров и объемов элементарной ячейки твердых растворов LSCFM как функции состава твердого раствора. Полученные в работе модельные уравнения могут в перспективе служить удобным инструментом прогнозирования кристаллоструктурных параметров и моделирования фазовых равновесий в сложнооксидных системах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00083).*

## Список литературы

1. Tahir N.N.M., Baharuddin N.A., Samat A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 894. P. 162458.
2. Chen K.; Jiang S.P. // Electrochem. Energy Rev. 2020. V. 3. P. 730–765.
3. Pikalova E.Y., Kalinina E.G., Pikalova N.S. et al. // Materials. 2022. V. 15. P. 8783.