

DOI: 10.7868/S3034559626090129

УДК 544.032.4

Оригинальная статья

Термодинамические свойства и процессы испарения в системе $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ при высоких температурах

А. Л. Шилов¹, В. Л. Столярова^{1,2}, В. А. Ворожцов^{1,*}, С. И. Лопатин^{1,2}, Н. М. Сильников³,
А. В. Федорова^{1,2}, В. И. Альмяшев^{1,4}

¹ Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова – филиал Петербургского института ядерной физики
имени Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация

⁴ Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова,
Сосновый Бор, Российская Федерация

*E-mail: v.vorozhcov@rambler.ru

Аннотация. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 1617–1855 К изучены процессы испарения и найдены термодинамические свойства керамических образцов на основе системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$. Полученные зависимости парциального давления Sr над исследованными образцами и активности SrO свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеальности в рассматриваемой системе. Сопоставление найденных значений термодинамических свойств и рассчитанных с привлечением базы данных NUCLEA иллюстрирует необходимость дальнейшей оптимизации термодинамического описания системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ в рамках подхода CALPHAD.

Ключевые слова: испарение, термодинамические свойства, высокотемпературная масс-спектрометрия, система оксид стронция–оксид лантана, моделирование

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00254-П, <https://rscf.ru/project/23-13-00254-П/>).

Конфликт интересов. В.Л. Столярова является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. АЛШ – анализ и интерпретация полученных данных, проведение расчетов, написание рукописи для публикации; ВЛС – разработка концепции исследования, написание и утверждение рукописи для публикации, координация работ по проекту; ВАВ – обзор публикаций по теме статьи, анализ и интерпретация полученных данных, проведение расчетов, написание рукописи для публикации; СИЛ – проведение экспериментов, интерпретация полученных данных, обзор публикаций по теме статьи, написание рукописи для публикации; НМС – анализ полученных данных, утверждение рукописи для публикации; АВФ – проведение экспериментов, интерпретация полученных данных, написание рукописи для публикации; ВИА – предоставление программного обеспечения, проведение расчетов,

Благодарности. Авторы выражают благодарность Криогенному отделу Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставление жидкого азота для масс-спектрометра, а также ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель» и «Методы анализа состава вещества» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета, в которых проводилась идентификация фазового и химического состава исследованных образцов.

Ссылка для цитирования: Шилов А.Л., Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Лопатин С.И., Сильников Н.М., Федорова А.В., Альмяшев В.И. Термодинамические свойства и процессы испарения в системе $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ при высоких температурах. *Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry*. 2026. Том 96. № 9–10. С. 1154–1168. <https://doi.org/10.7868/S3034559626090129>

Thermodynamic Properties and Vaporization Processes in the SrO–La₂O₃ System at High Temperatures

A. L. Shilov¹, V. L. Stolyarova^{1,2}, V. A. Vorozhtcov^{1,*}, S. I. Lopatin^{1,2}, N. M. Silnikov³,
A. V. Fedorova^{1,2}, V. I. Almjashev^{1,4}

¹ Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov, Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute
named after B.P. Konstantinov, St. Petersburg, Russian Federation

² St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

⁴ A.P. Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor, Russian Federation

*E-mail: v.vorozhkov@rambler.ru

Abstract. The vaporization processes and thermodynamic properties of ceramic samples based on the SrO–La₂O₃ system were studied in the temperature range 1617–1855 K by Knudsen effusion mass spectrometry. The obtained dependences of the Sr partial pressure over the studied samples and of the SrO activity indicate negative deviations from ideality in the system under consideration. A comparison of the obtained values of the thermodynamic properties and those calculated using the NUCLEA database illustrates the need for further optimization of the thermodynamic description of the SrO–La₂O₃ system within the CALPHAD approach.

Keywords: vaporization, thermodynamic properties, Knudsen effusion mass spectrometry, strontia–lanthana system, modeling

Funding. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-13-00254-II, <https://rscf.ru/en/project/23-13-00254-II/>).

Conflict of interests. V.L. Stolyarova is a member of the Editorial Board of the Russian Journal of General Chemistry. The remaining authors declare that they have no conflicts of interest.

Authors contribution. ALS – analysis and interpretation of the obtained data, conduct of calculations, writing the manuscript for publication; VLS – development of the study concept, writing and approval of the manuscript for publication, project administration; VAV – review of publications on the topic of the article, analysis and interpretation of the obtained data, conduct of calculations, writing the manuscript for publication; SIL – conduct of experiments, interpretation of the obtained data, review of publications on the topic of the article, writing the manuscript for publication; NMS – analysis of the obtained data, approval of the manuscript for publication; AVF – conduct of experiments, interpretation of the obtained data, writing the manuscript for publication; VIA – software provision, conduct of calculations.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Cryogenic Department of the Research Park of Saint Petersburg State University for providing liquid nitrogen for the mass spectrometer as well as to the Centre for X-ray Diffraction Studies, Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (Geomodel), and Chemical Analysis and Materials Research Centre of the Research Park of Saint Petersburg State University where identification of the phase and chemical compositions of the samples under study was carried out.

For Citation: Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Silnikov N.M., Fedorova A.V., Almjashev V.I. Thermodynamic Properties and vaporization processes in the SrO–La₂O₃ system at high temperatures. *Zhurnal obshchej khimii / Russian Journal of General Chemistry*. 2026;96(9–10):1154–1168. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S3034559626090129>

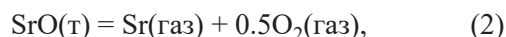
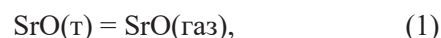
ВВЕДЕНИЕ

Керамика нового поколения на основе оксидов стронция и лантана представляет значительный интерес для дальнейшей разработки широкого спектра перспективных неорганических материалов, среди которых электроды для топливных элементов [1] и суперконденсаторов [2], высокотемпературные сверхпроводники [3], твердые катализаторы окислительной димеризации метана [4] и рабочие тела в термохимических реакторах для производства водорода и синтез-газа [5, 6]. В последние годы при изучении высокоэнтропийных оксидных материалов с уникальными свойствами также отдается предпочтение многокомпонентным системам на основе оксидов стронция и лантана [1, 2, 6–9]. Необходимо подчеркнуть, что синтез и эксплуатация указанных материалов протекает, как правило, при высоких температурах. Это, с одной стороны, предъявляет повышенные требования к термической устойчивости керамики, содержащей оксиды стронция и лантана, а с другой – выявляет необходимость получения дополнительной информации о ее высокотемпературном описании: испарении и термодинамических свойствах [10].

Для получения данных о термической устойчивости керамики при высоких температурах успешно применяется метод высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) [11–13], позволяющий одновременно идентифицировать состав пара и определять парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемым образцом, а также термодинамические функции наиболее летучих компонентов системы. Именно по этим причинам применение метода ВТМС явилось целесообразным для реализации целей настоящей работы – изучения процессов испарения и термодинамических свойств керамики на основе системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ при высоких температурах. Следует подчеркнуть, что в литературе не найдена информация об экспериментальных значениях термодинамических характеристик в рассматриваемой системе до температуры 3000 К. Имеющиеся данные о термодинамическом описании системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$, приведенные в работе [14] и базе данных NUCLEA [15, 16], основаны на оптимизации результатов изучения фазовых равновесий [14, 17] и, как следствие, могут приводить к значительным погрешностям оптимизированных термодинами-

ческих величин, что подчеркивает актуальность и новизну настоящего исследования.

В связи с тем, что состав пара над системами, образованными только оксидами металлов, как правило, соответствует составу пара над индивидуальными оксидами [18], целесообразно рассмотреть имеющуюся информацию о процессах испарения оксидов стронция и лантана. Согласно данным, приведенным в работе [19], летучести оксидов стронция и лантана значительно различаются. Более летучим оксидом является оксид стронция, который в температурном интервале 1700–2000 К испаряется согласно уравнениям (1) и (2):



где (т) и (газ) отвечают кристаллической и газовой фазам соответственно.

Относительное содержание SrO в газовой фазе зависит от температуры и условий испарения. Согласно информации из справочного издания [20], в нейтральных условиях испарения в температурном интервале 1700–2000 К зависимость парциальных давлений атомарного стронция и SrO описывается следующими уравнениями (3) и (4):

$$\lg p^s(\text{Sr}, \text{Па}) = -\frac{25415 \pm 11}{T} + (11.610 \pm 0.006), \quad (3)$$

$$\lg p^s(\text{SrO}, \text{Па}) = -\frac{28989 \pm 12}{T} + (12.765 \pm 0.007), \quad (4)$$

где $p^s(i)$ – парциальное давление молекулярной формы пара i над индивидуальным SrO , T – абсолютная температура. Уравнения (3) и (4) позволяют оценить соотношение парциальных давлений стронция и оксида стронция над SrO при температуре 1900 К, которое составляет 5.3.

Однако при испарении индивидуального оксида стронция из вольфрамовых камер (в восстановительных условиях) наблюдаются изменения в процессах перехода SrO в газовую фазу. В этом случае в паре увеличивается содержание атомарного Sr и кислорода с соответствующим понижением относительного содержания SrO . В работах [21–23] молекулярные формы пара SrO над SrO , испарение которого проводилось из вольфрамовых камер, не наблюдались

в изученных температурных интервалах вплоть до 1950 К. Следует отметить, что в настоящее время результаты определения значений парциальных давлений Sr над SrO, полученные в интервалах температур 1733–1951 [24], 1698–1904 [22] и 1700–1900 К [23], значительно различаются, как следует из приведенных зависимостей (5)–(7).

$$\lg p^s(\text{Sr, Па}) = -\frac{21840 \pm 550}{T} + (11.4 \pm 0.3), \quad (5)$$

$$\lg p^s(\text{Sr, Па}) = -\frac{18240 \pm 590}{T} + (10.6 \pm 0.3), \quad (6)$$

$$\lg p^s(\text{Sr, Па}) = -\frac{22840 \pm 1230}{T} + (13.1 \pm 0.7). \quad (7)$$

Именно по этой причине в настоящей работе проведено дальнейшее исследование испарения оксида стронция из вольфрамовых камер с целью выявления наиболее достоверных значений парциальных давлений молекулярных форм пара над SrO, которые в дальнейшем будут необходимы для корректного определения термодинамических свойств в системе SrO–La₂O₃.

Процессы испарения оксида лантана изучены и обсуждались неоднократно [19]. Переход оксида лантана La₂O₃ в газовую фазу в виде LaO и кислорода наблюдался при температурах выше 2200 К. С учетом того, что отмечено значительное различие в летучестях индивидуальных оксидов стронция и лантана, можно ожидать, что методом ВТМС будут получены только данные для SrO. Именно в таких случаях [11–13] экспериментальные данные могут быть дополнены результатами расчета термодинамических свойств системы на основе уравнения Гиббса–Дюгема с привлечением полинома Редли-

ха–Кистера [25] или в рамках статистико-термодинамического подхода обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОПТАР) [26].

Таким образом, на основе изложенного выше цель настоящего исследования состоит не только в идентификации и определении парциальных давлений молекулярных форм пара над системой SrO–La₂O₃, но и в достоверном определении термодинамических свойств при высоких температурах методом ВТМС. Целесообразно дополнить полученные экспериментальные данные по термодинамическим свойствам системы SrO–La₂O₃ результатами моделирования величин, недоступных для прямого измерения, с целью получения согласованного термодинамического описания изученной системы в рамках подхода CALPHAD (или в рамках метода CALPHAD). Моделирование термодинамических свойств на основе подхода ОПТАР с использованием экспериментальных данных о системе SrO–La₂O₃ при сопоставлении с соответствующими результатами, полученными ранее для пятикомпонентной системы, содержащей оксиды стронция и лантана [27], позволит оценить возможности ОПТАР для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных оксидных систем по данным для соответствующих бинарных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и идентификация образцов. Образцы керамики на основе системы SrO–La₂O₃ получены методом твердофазного синтеза. Состав образцов по синтезу – SrO:La₂O₃ = 90:10 мол% (образец № 1) и SrO:La₂O₃ = 50:50 мол% (образец № 2). Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, образцы № 1 и 2 содержали SrO:La₂O₃ = (88 ± 8):(12 ± 5)

Таблица 1. Химический и фазовый состав образцов системы SrO–La₂O₃, изученный методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа

Table 1. Chemical and phase composition of the samples of the SrO–La₂O₃ system studied by X-ray fluorescence and X-ray phase analyses

№ образца	Содержание оксидов, мол %				Фазовый состав
	по синтезу		по анализу		
	SrO	La ₂ O ₃	SrO	La ₂ O ₃	
1	90	10	88 ± 8	12 ± 5	La(OH) ₃ , La ₂ O ₃ , Sr(OH) ₂ ·H ₂ O, Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O
2	50	50	49 ± 4	51 ± 6	La(OH) ₃ , Sr(OH) ₂ ·H ₂ O

и $(49 \pm 4):(51 \pm 6)$ мол% соответственно (табл. 1). Результаты химического анализа в пределах экспериментальной погрешности соответствовали содержаниям компонентов в исследуемых образцах, запланированным по синтезу. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в образцах № 1 и 2 идентифицированы фазы гидратированных оксидов стронция и лантана. Наличие гидратированных оксидов связано со взаимодействием с влагой атмосферы оксидов стронция и лантана, которые, согласно фазовой диаграмме системы $\text{SrO}-\text{La}_2\text{O}_3$ [14, 28], находятся в равновесии при температурах ниже 1737–1777 К. Образование гидратированных форм не является препятствием для дальнейшего изучения термодинамических свойств оксидной системы методом ВТМС, поскольку во время экспериментов проводится ступенчатый нагрев образцов с продолжительными изотермическими выдержками до начала наблюдаемого испарения компонентов. Это вызывает дегидратацию образцов при повышении температуры и формирование оксидов из гидроксидов к моменту начала испарения исследуемых образцов и измерения интенсивностей ионных токов, возникающих при ионизации молекулярных форм пара над образцами.

Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{SrO}-\text{La}_2\text{O}_3$, изученные методом ВТМС. В масс-спектре пара над индивидуальным SrO , испарение которого выполнено из вольфрамовой эффузионной камеры, начиная с температуры 1500 К, идентифицирован ион Sr^+ с энергией появления 5.8 ± 0.3 эВ. Указанная величина в пределах погрешности измерений совпадает с энергией ионизации атомарного стронция [29]. Таким образом, анализ масс-спектра пара SrO и величина энергии появления иона Sr^+ свидетельствуют о том, что SrO переходит в пар преимущественно по уравнению (2). Измерение интенсивности ионного тока Sr^+ в масс-спектрах пара над SrO в температурном интервале 1529–1655 К и определение парциального давления атомарного стронция над SrO методом сравнения ионных токов [11–13] позволили получить в настоящей работе следующую температурную зависимость $p^s(\text{Sr})$ над SrO :

$$\lg p^s(\text{Sr}, \text{Па}) = -\frac{19400 \pm 800}{T} + (11.2 \pm 0.5). \quad (8)$$

В масс-спектрах пара над образцами № 1 и 2, начиная с температуры 1620 К, идентифицированы только ионы Sr^+ . Появление ионов La^+ и LaO^+ наблюдалось в масс-спектрах пара над образцами

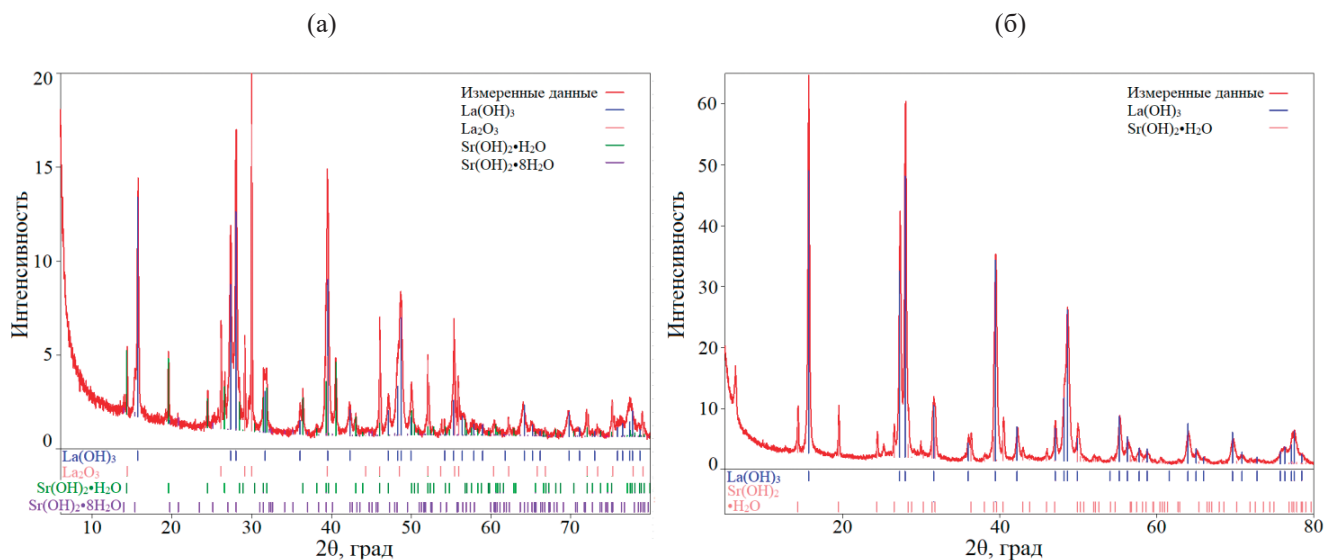


Рис. 1. Дифрактограммы образцов № 1 и 2 в системе $\text{SrO}-\text{La}_2\text{O}_3$, полученные методом рентгенофазового анализа: (а) образец $\text{SrO}:\text{La}_2\text{O}_3 = 90:10$ мол% и (б) образец $\text{SrO}:\text{La}_2\text{O}_3 = 50:50$ мол%

Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of samples nos. 1 and 2 in the $\text{SrO}-\text{La}_2\text{O}_3$ system obtained by X-ray phase analysis: (a) sample $\text{SrO}:\text{La}_2\text{O}_3 = 90:10$ mol%, and (б) sample $\text{SrO}:\text{La}_2\text{O}_3 = 50:50$ mol%

системы SrO–La₂O₃ при температуре более 1940 К. Необходимо отметить, что полное удаление оксида стронция из образцов исследуемой системы отмечалось при температуре 2260 К.

Для определения состава пара при испарении образцов системы SrO–La₂O₃ измерены энергии появления ионов в масс-спектрах пара над образцами № 1 и 2. Установлено, что энергии появления ионов Sr⁺, La⁺ и LaO⁺ равны 5.8 ± 0.3 , 9.6 ± 0.5 и 5.0 ± 0.3 эВ соответственно. Найденные значения энергий появления ионов Sr⁺ и LaO⁺ в пределах погрешности определения были равны энергиям ионизации Sr и LaO. Полученное значение энергии появления иона La⁺ значительно выше энергии ионизации La, равной 5.577 эВ [29], что свидетельствует о возникновении иона La⁺ в результате диссоциативной ионизации молекулярной формы пара LaO. Это позволяет сделать вывод, что пар над образцами керамики на основе системы SrO–La₂O₃, начиная с температуры

1620 К, состоит из атомарного стронция и кислорода в соответствии с уравнением (2), а при температурах выше 1940 К наблюдается испарение La₂O₃ с образованием в паре LaO и кислорода.

Парциальные давления Sr над изученными образцами системы SrO–La₂O₃ определены методом сравнения ионных токов и приведены на рис. 2 при сопоставлении с величинами парциального давления Sr над SrO. В результате получены температурные зависимости парциальных давлений Sr над образцами № 1 и 2, описанные уравнениями (9), (10) в температурных интервалах 1740–1855 и 1617–1775 К соответственно.

$$\lg p_1(\text{Sr}, \text{Па}) = -\frac{17650 \pm 260}{T} + (9.74 \pm 0.15), \quad (9)$$

$$\lg p_2(\text{Sr}, \text{Па}) = -\frac{16700 \pm 700}{T} + (9.0 \pm 0.4), \quad (10)$$

где $p_1(\text{Sr})$ – парциальное давление атомарного стронция над образцом № 1, $p_2(\text{Sr})$ – парциальное давление атомарного стронция над образцом № 2.

Активность SrO в системе SrO–La₂O₃ определена методом дифференциальной масс-спектрометрии в температурных интервалах 1740–1855 К для образца № 1 и 1617–1775 К для образца № 2 (табл. 2). Полученные температурные зависимости аппроксимированы уравнениями (11), (12).

$$\lg a_1(\text{SrO}) = \frac{2550 \pm 170}{T} - (2.16 \pm 0.10), \quad (11)$$

$$\lg a_2(\text{SrO}) = \frac{3940 \pm 1340}{T} - (3.2 \pm 0.8), \quad (12)$$

где $a_1(\text{SrO})$ – активность оксида стронция в образце № 1, $a_2(\text{SrO})$ – активность оксида стронция в образце № 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что величины активности SrO в системе SrO–La₂O₃ характеризуются отрицательным отклонением от идеального поведения и уменьшаются с ростом температуры. Значения парциальных молярных энталпий смешения SrO, оцененные на основе угловых коэффициентов уравнений (11) и (12), составляют 49 ± 3 кДж/моль при 1798 К для образца № 1 и 80 ± 30 кДж/моль при 1696 К для образца № 2. Соответствующие величины парциальных молярных энтропий смешения SrO при указанных темпера-

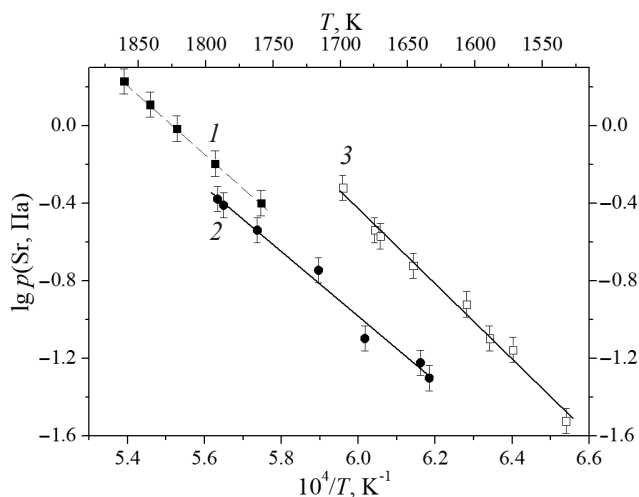


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений атомарного стронция, полученные в настоящей работе методом ВТМС, над образцом № 1, содержащим SrO:La₂O₃ = 90:10 мол% (1, ■), образцом № 2, содержащим SrO:La₂O₃ = 50:50 мол% (2, ●), индивидуальным SrO (3, □). Пунктиром обозначены результаты оценки температурной зависимости $p(\text{Sr})$ согласно уравнению (9) для образца № 1

Fig. 2. Temperature dependences of partial pressures of atomic strontium obtained in the present study by the KEMS method over sample no. 1 containing SrO:La₂O₃ = 90:10 mol% (1, ■), over sample no. 2 containing SrO:La₂O₃ = 50:50 mol% (2, ●), and over pure SrO (3, □). The dotted line indicates the estimation of the temperature dependence of $p(\text{Sr})$ according to equation (9) for sample no. 1

Таблица 2. Парциальные давления Sr над образцами № 1 и 2 и активность SrO в системе SrO–La₂O₃, полученные в настоящей работе методом BTMC

Table 2. The Sr partial pressures over samples nos. 1 and 2, and the SrO activity in the SrO–La₂O₃ system obtained in the present study by KEMS

T, K	$p(\text{Sr})$, Па	$a(\text{SrO})$
Образец № 1 (SrO:La ₂ O ₃ = 90:10 мол%)		
1740	0.40 ± 0.06	0.20 ± 0.08
1777	0.64 ± 0.10	0.18 ± 0.07
1809	0.97 ± 0.15	0.18 ± 0.07
1832	1.29 ± 0.19	0.17 ± 0.06
1855	1.7 ± 0.3	0.16 ± 0.06
Образец № 2 (SrO:La ₂ O ₃ = 50:50 мол%)		
1623	0.060 ± 0.009	0.19 ± 0.07
1617	0.050 ± 0.008	0.17 ± 0.06
1662	0.08 ± 0.01	0.11 ± 0.04
1696	0.18 ± 0.03	0.17 ± 0.06
1743	0.29 ± 0.04	0.12 ± 0.04
1775	0.42 ± 0.06	0.10 ± 0.04
1770	0.39 ± 0.06	0.10 ± 0.04

турах равны 41 ± 2 Дж/(моль·К) для образца № 1 и 61 ± 15 Дж/(моль·К) для образца № 2.

Следует обратить внимание на то, что активность La₂O₃ в системе SrO–La₂O₃ не может быть получена методом BTMC или строго определена на основе экспериментальных данных об активности SrO. Согласно фазовой диаграмме системы SrO–La₂O₃ [14, 17, 28], изученные образцы керамики в рассматриваемых температурных интервалах отвечают двухфазным фазовым областям, что не позволяет корректно проинтегрировать уравнение Гиббса–Дюгема для расчета активности La₂O₃. Известно [14, 17, 28], что широкая область гомогенного расплава в данной системе соответствует температурам 2373 К и выше. Однако при проведении экспериментальных исследований при этой температуре наблюдалось быстрое избирательное испарение SrO из образцов, при котором парциальное давление Sr значительно превышало верхнюю границу определяемых давлений молекулярных форм пара в методе Кнудсена (13 Па) [11–13]. В связи с этим изучение процессов испарения системы SrO–La₂O₃ выполнено при более низкой температуре до 1900 К, при которой в паре отсутствовали продукты испарения La₂O₃. Тем не

менее полученные экспериментально термодинамические величины в системе SrO–La₂O₃ могут стать основой для расчета термодинамического описания рассматриваемой системы с привлечением различных полуэмпирических и статистико-термодинамических методов. В настоящей работе для этой цели использованы полином Редлиха–Кистера и подход ОПТАР.

Моделирование. Согласно фазовой диаграмме системы SrO–La₂O₃ [14, 28], большая часть данных о парциальном давлении Sr над образцом № 2 и две точки для образца № 1 при температурах 1740 и 1777 К относятся к области двухфазного равновесия твердых растворов SrO в La₂O₃ и La₂O₃ в SrO. По правилу фаз Гиббса, активности компонентов во всей двухфазной области двухкомпонентной системы должны быть постоянными. Следовательно, активности SrO, полученные в образцах № 1 и 2, должны быть равны в изотермических условиях. Средневзвешенное значение активности SrO при температуре 1750 К, по полученным данным на основе уравнений (11) и (12), составляет величину 0.13 ± 0.04 . Это значение постоянно на всем протяжении двухфазной области равновесия твердых растворов SrO и La₂O₃. Оценки концентрационного интервала наличия двухфазной области в исследуемой системе значительно различаются [14, 17, 28]. Информация в базе данных NUCLEA [15, 16], представленная в [28], указывает на то, что двухфазная область равновесия SrO и La₂O₃ при 1750 К наблюдается в концентрационном интервале 16.8–100.0 мол% SrO с нулевой растворимостью La₂O₃ в SrO. Следует обратить внимание, что в случае отсутствия растворимости La₂O₃ в SrO активность SrO в области двухфазного равновесия La₂O₃ и SrO была бы равна единице, что и получено в базе данных NUCLEA, но не согласуется с результатами настоящей работы. Это свидетельствует о целесообразности учета взаимной растворимости компонентов системы SrO–La₂O₃ друг в друге.

Таким образом, активность SrO в твердом растворе SrO в La₂O₃ при содержании SrO, равном 16.8 мол%, и температуре 1750 К составляет 0.13 ± 0.04 . Это позволяет грубо оценить термодинамические свойства указанного твердого раствора в интервале 0.0–16.8 мол% SrO, если допустить, что они подчиняются уравнениям (13)–(15). Коэффициент B в указанных уравнениях при температуре 1750 К составил -0.325 . Следовательно, термодинамические

свойства твердого раствора SrO в La₂O₃ при температуре 1750 К характеризуются незначительными отрицательными отклонениями от идеального поведения при значениях избыточной энергии Гиббса не менее –1.0 кДж/моль (рис. 3). В то же время оптимизированные в базе данных NUCLEA значения избыточной энергии Гиббса свидетельствуют о положительных отклонениях от идеального поведения в указанном твердом растворе, что не соответствует ни результатам экспериментального определения активности SrO, ни оценке избыточной энергии Гиббса с привлечением полинома Редлиха–Кистера.

$$\ln \frac{a(\text{SrO})}{x(\text{SrO})} = Bx^2(\text{La}_2\text{O}_3), \quad (13)$$

где x_i – мольная доля компонента i в системе SrO–La₂O₃, B – подгоночный коэффициент полинома.

$$\ln \frac{a(\text{La}_2\text{O}_3)}{x(\text{La}_2\text{O}_3)} = Bx^2(\text{SrO}), \quad (14)$$

$$\Delta G^E = RTBx(\text{La}_2\text{O}_3)x(\text{SrO}), \quad (15)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

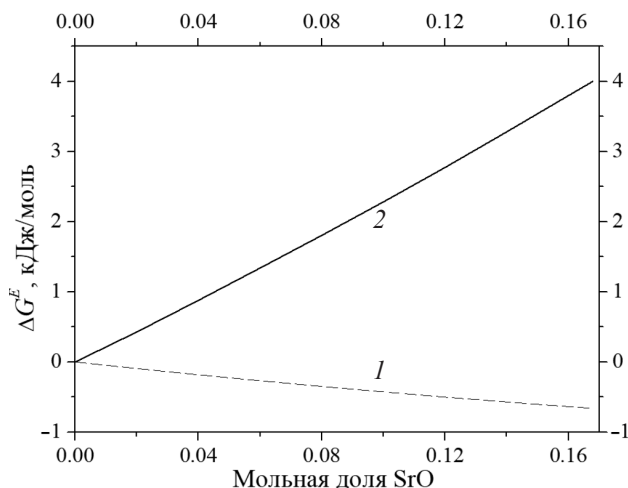


Рис. 3. Величина избыточной энергии Гиббса в твердом растворе SrO в La₂O₃ в системе SrO–La₂O₃ при 1750 К, оцененная с привлечением полинома Редлиха–Кистера (15) (1) и оптимизированная согласно базе данных NUCLEA (2)

Fig. 3. The value of excess Gibbs energy in the SrO solid solution in La₂O₃ in the SrO–La₂O₃ system at 1750 K estimated using the Redlich–Kister polynomial (15) (1) and optimized according to the NUCLEA database (2)

Моделирование термодинамических свойств на основе подхода ОПТАР в бинарных и многокомпонентных оксидных системах проводилось неоднократно и обсуждается, в частности, в монографии [30]. В настоящее время накоплен значительный массив параметров энергии взаимобмена компонентов в оксидных системах, который формирует задел для создания базы термодинамических данных, позволяющей рассчитывать термодинамические свойства в многокомпонентных оксидных системах на основе ОПТАР. Рассчитанные в настоящей работе активности компонентов системы SrO–La₂O₃ позволяют оценить, в какой степени оправдан такой подход.

Для того чтобы иметь возможность сопоставления с результатами моделирования термодинамических свойств, выполненного ранее в работе [27] на основе подхода ОПТАР [26] в пятикомпонентных системах SrO–La₂O₃–TiO₂–ZrO₂–Fe₂O₃ и SrO–La₂O₃–TiO₂–HfO₂–Fe₂O₃, было необходимо экстраполировать полученные в настоящей работе значения активности SrO к температуре 1900 К. Полученные по уравнениям (11) и (12) значения активности SrO при температуре 1900 К составили 0.15 ± 0.06 в образце № 1, содержащем SrO:La₂O₃ = $(88 \pm 8):(12 \pm 5)$ мол%, и (0.07 ± 0.03) в образце № 2, содержащем SrO:La₂O₃ = $(49 \pm 4):(51 \pm 6)$ мол%. Эти данные использованы для оценки коэффициента B в уравнениях Редлиха–Кистера (13)–(15), а также для оптимизации на основе подхода ОПТАР.

Оцененное значение коэффициента B полинома Редлиха–Кистера при температуре 1900 К составило -7.6 ± 4.5 , что позволяет описать концентрационные зависимости термодинамических свойств в системе SrO–La₂O₃ при указанной температуре уравнениями (13)–(15). Результаты расчета избыточной энергии Гиббса при температуре 1900 К в системе SrO–La₂O₃, приведенные на рис. 4, свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеального поведения.

Ранее при оптимизации термодинамического описания пятикомпонентных систем на основе подхода ОПТАР в работе [27] были определены энергетические параметры, необходимые для расчета свойств всех составляющих бинарных систем, в том числе системы SrO–La₂O₃. Энергия взаимобмена для связей Sr–O–La в модельной решетке, определенная ранее, составила 144.5 кДж/моль. Энергия взаимобмена, рассчитанная при той же температуре по величине

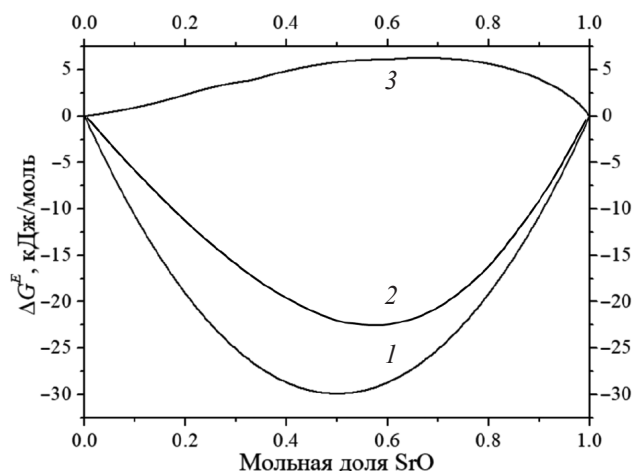


Рис. 4. Величина избыточной энергии Гиббса в системе $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ при 1900 К, рассчитанная с привлечением полинома Редлиха–Кистера (1), оптимизированная на основе подхода ОПТАР (2) и согласно базе данных NUCLEA (3)

Fig. 4. The value of excess Gibbs energy in the $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ system at 1900 K calculated using the Redlich–Kister polynomial (15) (1), optimized based on the GLTAS approach (2), and according to the NUCLEA database (3)

активности SrO , полученной в настоящей работе, равна 147.7 кДж/моль. Незначительное различие в этих величинах в пределах экспериментальной погрешности метода ВТМС свидетельствует, таким образом, о правомерности перенесения параметров, найденных при оптимизации термодинамического описания бинарных систем, в расчеты свойств многокомпонентных систем, содержащих эти оксиды, т. е. о внутренней согласованности таких расчетов.

Как следует из рис. 4, избыточная энергия Гиббса, оптимизированная в настоящей работе на основе подхода ОПТАР, так же как и результаты расчета с привлечением полинома Редлиха–Кистера (15), указывает на отрицательные отклонения термодинамических свойств системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ от идеальности. Однако необходимо подчеркнуть, что концентрационные зависимости термодинамических свойств в системе $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ при 1900 К, рассчитанные в настоящей работе, по-видимому, носят оценочный характер, поскольку они не учитывают изменение фазовых равновесий в рассматриваемой системе при температуре 1900 К. Тем не менее они корректно передают знак отклонения термодинамических свойств

в исследуемой системе от идеального поведения, что согласуется с результатами экспериментального определения активности SrO . В то же время оптимизация фазовых равновесий в системе $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ с привлечением базы данных NUCLEA приводит к положительным значениям избыточной энергии Гиббса при температуре 1900 К (рис. 4). Одной из причин наблюдаемого расхождения, по-видимому, может быть погрешность оптимизации термодинамического описания рассматриваемой системы с привлечением базы данных NUCLEA, которое получено лишь на основе данных о фазовых равновесиях, без рассмотрения значений термодинамических свойств системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$. Следовательно, результаты данного исследования иллюстрируют необходимость проведения дальнейшей оптимизации термодинамического описания системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$, включая фазовые равновесия, в рамках подхода CALPHAD [31, 32] с учетом впервые полученных в настоящей работе значений термодинамических величин.

ВЫВОДЫ

Впервые изучены термодинамические свойства системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении образцов керамики, содержащих 90 и 50 мол% SrO . До температуры 1940 К из образцов наблюдалось испарение только SrO с образованием в паре атомарного стронция и кислорода, что соответствует составу пара над индивидуальным SrO . При более высоких температурах отмечен переход в газовую фазу La_2O_3 с диссоциацией до LaO и кислорода. Определены температурные зависимости парциального давления Sr над индивидуальным SrO в температурном интервале 1529–1655 К, а также над образцами керамики, содержащими 90 и 50 мол% SrO , в интервалах температур 1740–1855 и 1617–1775 К соответственно. Полученные значения активности SrO в системе $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения. С привлечением полинома Редлиха–Кистера и обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов рассчитана избыточная энергия Гиббса в рассматриваемой системе. В рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов подтверждена возможность использования энергетических параметров, оцененных ранее по данным

для соответствующих бинарных систем, при расчете термодинамических свойств в многокомпонентных системах, экспериментальные данные для которых отсутствуют. Проиллюстрирована актуальность дальнейшей оптимизации термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе SrO–La₂O₃ в рамках подхода CALPHAD с учетом значений термодинамических свойств, впервые определенных в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы керамики на основе системы SrO–La₂O₃ получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных веществ использованы La₂O₃ (99.995%, ОСЧ, ТУ 48-4-523-90, Россия) и SrCO₃ (99.99%, ОСЧ, ТУ 6-09-4744-79, Россия). Рассчитанные количества исходных веществ гомогенизировались в агатовой ступке в течение 1 ч в среде этанола. Смеси спрессовывали в таблетки на пресс-форме из органического стекла. Полученные таблетки прокаливали в течение 20 ч при 1723 К и атмосферном давлении в печи Nabertherm HTC 03/15 (Германия). Синтезированы два образца, содержащие по синтезу SrO:La₂O₃ = 90:10 мол% (образец № 1) и SrO:La₂O₃ = 50:50 мол% (образец № 2).

Химический и фазовый состав образцов керамики на основе системы SrO–La₂O₃ охарактеризован методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре Bruker D2 Phaser с медным анодом (CuKα_{1,2}-излучение, напряжение 30 кВ). Элементный состав образцов определен методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии EDX 800 HS (Shimadzu) в вакууме.

Процессы испарения и термодинамические свойства образцов системы SrO–La₂O₃ изучены методом ВТМС [11–13] на масс-спектрометре МС-1301. Испарение образцов № 1 и 2 выполнено из сдвоенной эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Камера с образцами нагревалась электронной бомбардировкой. Температуру камеры, которую соотносили с температурой испарения образцов, измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К в интервале температур 1400–2500 К. Сдвоенная эффузионная камера позволила проводить одновременное испарение исследуемого образца

в первой ячейке и стандарта, который находился во второй ячейке, в рамках одного эксперимента. В одной из ячеек камеры проводили испарение образца системы SrO–La₂O₃, а в сравнительную ячейку помещали карбонат стронция, который при повышении температуры до 1200–1300 К разлагался на индивидуальные оксиды. Молекулярный пучок, эффундирующий из ячейки с образцом или стандартом, ионизировался медленными электронами с энергией 30 эВ.

Парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемыми образцами и над индивидуальным SrO определены методом сравнения ионных токов [11–13].

$$p_i = p_{st} \frac{I_i T_{st} \sigma_{st} \gamma_{st}}{I_{st} T_i \sigma_i \gamma_i}, \quad (16)$$

где p_i – парциальное давление молекулярной формы пара i над образцом, I_i – интенсивность ионного тока i в масс-спектре пара над образцом с учетом изотопного распределения, σ_i – поперечное сечение ионизации молекулярной формы пара i , γ_i – коэффициент конверсии вторично-электронного множителя для иона i , обратно пропорциональный $\sqrt{M_i}$, M_i – молярная масса иона i . Индексы i и st относятся к исследуемому образцу системы SrO–La₂O₃ и стандарту. В качестве стандарта парциального давления было выбрано серебро, температурная зависимость парциального давления пара над которым рекомендована ИЮПАК в качестве стандарта [33]. Сечение ионизации атомарного Sr принято согласно данным, приведенным в работе [34]. Используемая аппаратура была откалибрована по давлению пара CaF₂ [20].

Активность SrO определена методом дифференциальной масс-спектрометрии (17) с учетом диссоциативного испарения SrO из исследованных образцов системы SrO–La₂O₃, протекающего по уравнению (2).

$$a(\text{SrO}) = \frac{p(\text{Sr})p^{0.5}(\text{O}_2)}{p_0(\text{Sr})p_0^{0.5}(\text{O}_2)} = \frac{p^{1.5}(\text{Sr})}{p_0^{1.5}(\text{Sr})}, \quad (17)$$

где нижний индекс «0» соответствует стандарту определения активности компонента, в качестве которого выбран индивидуальный SrO, испарявшийся из сравнительной ячейки сдвоенной эффузионной камеры.

Значения активности SrO в системе SrO–La₂O₃ при температурах 1750 и 1900 К аппроксимированы полиномом Редлиха–Кистера (13). На основе коэффициента уравнения (13) оценены концентрационные зависимости активности La₂O₃ и избыточной энергии Гиббса ΔG^E в рассматриваемой системе по уравнениям (14), (15).

Как неоднократно показано [27, 30], ОРТАР позволяет оптимизировать термодинамические функции расплавов, стекол и твердых растворов по ограниченному набору экспериментальных значений активностей компонентов в исследуемой бинарной и многокомпонентных системах. Наибольший интерес представляет оценка термодинамических свойств на основе ОРТАР в системах, в которых отсутствуют экспериментальные данные. При оценочных расчетах предполагается, что параметры энергии взаимодействия, получаемые в процессе оптимизации экспериментальных значений активностей компонентов, одинаковы для бинарной и для многокомпонентных систем, включающих оксиды бинарной системы. Таким образом, набор параметров для бинарных систем, составленных из определенных групп оксидов, может служить базой данных для оценки термодинамических свойств многообразия многокомпонентных систем, образованных этими оксидами. Однако такой подход имеет ограничения, так как при этом приходится выбирать единую для всех систем модельную решетку, то есть простейшую модель, учитывающую только парные взаимодействия и не использующую все возможности метода.

В данной работе при моделировании на основе ОРТАР использовалась схема, разработанная ранее для оптимизации термодинамического описания систем SrO–La₂O₃–TiO₂–ZrO₂(HfO₂)–Fe₂O₃ [27]. В узлах модельной решетки с координационным числом 4 были размещены структурные элементы (индивидуальные оксиды), каждый из которых зани-

мает в соответствии с его мольным объемом r_A узлов. Исходя из числа соседних узлов, молекуле каждого типа приписывается несколько контактных точек (контактов) типов $i, k, \dots$. Пара контактных точек i и k молекул A и B рассматривается как химическая связь A – B , характеризующаяся некоторой энергией взаимодействия U_{ik}^{AB} . Контакты с приблизительно равной энергией взаимодействия группируются в классы $\mu, \nu, \dots$. Решается система уравнений для вспомогательных переменных X_μ^A :

$$X_\mu^A \sum \eta_{\mu\nu}^{AB} X_\nu^B = Q_\mu^A x_A^A / 2, \quad (18)$$

где Q_μ^A – это число контактных точек типа μ структурного элемента A , $\eta_{\mu\nu}^{AB} \equiv \exp(-U_{\mu\nu}^{AB}/kT)$ – соответствующий энергетический параметр. Величины избыточных химических потенциалов компонентов рассчитываются затем по уравнению (19).

$$\Delta \mu_A^E = RT [\sum Q_\mu^A \ln(X_\mu^A / X_\mu^{Ap} / x_A) + r_A(z/2 - 1) \ln(\sum r_i x_i / r_A)], \quad (19)$$

где X_μ^{Ap} – решение системы (19) для чистого компонента A .

В рассматриваемой бинарной системе структурные элементы SrO и La₂O₃ занимали 2 и 4 узла решетки соответственно и имели равное количество контактных точек атомов кислорода и металла. Энергии взаимодействия контактов O–O, Sr–Sr и La–La полагались равными нулю, энергии контактов Sr–O[La] и La–O[Sr] считались равными (в квадратных скобках указаны атомы второй координационной сферы). Для выделения бинарной системы SrO–La₂O₃ из пятикомпонентной системы SrO–La₂O₃–TiO₂–ZrO₂(HfO₂)–Fe₂O₃ параметры $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ в системе уравнений (18), относящиеся ко всем компонентам кроме SrO и La₂O₃, полагались равными 1, а соответствующие концентрации x_A равными 0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dąbrowa J., Olszewska A., Falkenstein A. et al. An innovative approach to design SOFC air electrode materials: High entropy La_{1-x}Sr_x(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)O_{3-δ} ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) perovskites synthesized by the sol-gel method *J. Mater. Chem. (A)*. 2020. Vol. 8. No. 46. P. 24455–24468. <https://doi.org/10.1039/d0ta06356h>
2. Wan Z., Lv J., Zhang Y. Sr²⁺-doped La_{1-x}Sr_x(Co_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})O₃ high-entropy perovskite oxides as supercapacitor electrodes. *Ionics*. 2025. Vol. 31. No. 4. P. 3671–3682. <https://doi.org/10.1007/s11581-025-06150-2>
3. Geny J., Meen J.K., Elthon D. Phase equilibria of the La₂O₃–SrO–CuO system at 950°C and 10 kbar. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. No. 12. P. 3083–3089. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08080.x>
4. Petrov R., Reshetnikov S., Ivanova Y. Study of the oxidative methane coupling over SrO–La₂O₃ catalyst: Experiment and kinetic modeling. *Fuel Process. Technol.* 2021. Vol. 213. Art. 106667. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106667>
5. Bork A.H., Povoden-Karadeniz E., Rupp J.L.M. Modeling thermochemical solar-to-fuel conversion: CALPHAD for thermodynamic assessment studies of perovskites, exemplified for (La,Sr)MnO₃. *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7. No. 1. Art. 1601086. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601086>
6. Betti L.A., Bosetti A., Malavasi L. High-entropy perovskite oxides for thermochemical solar fuel production. *Energy Technol.* 2025. Vol. 13. No. 3. Art. 2401199. <https://doi.org/10.1002/ente.202401199>
7. Столярова В.Л., Васильева И.И., Ворожцов В.А. и др. Перспективы создания материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, стабильных при высоких температурах. *Усп. хим.* 2025. Т. 94. № 2. Art. RCR5156. <https://doi.org/10.59761/RCR5156>
8. Chen Y., Li R., Zhang Y. et al. Preparation and dielectric properties of lead-free perovskite-structured high-entropy ceramics of (La_{0.25}Sr_{0.25}Ba_{0.25}Na_{0.25})(Ti_{0.5}Me_{0.5})O_{3-δ} (Me=Sn, Zr, Hf) via doping at both A and B sites. *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. No. 1. P. 1038–1047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.079>
9. Wu X., Li W., Huang Z. et al. Dielectric and third-order nonlinear optical properties of high-entropy perovskite oxides (La_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2}Bi_{0.2})(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ ($x = 0\sim0.5$). *Ceram. Int.* 2025. Vol. 51. No. 20. Pt B. P. 32090–32099. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.04.398>
10. Duan X., He P., Hu S. et al. Recent advances in ablation studies of ultra-high temperature thermal protection coatings containing hafnia, zirconia, and rare earth oxides. *Ceram. Int.* 2025. Vol. 51. No. 28. Pt A. P. 55801–55819. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.09.408>
11. Hilpert K. High temperature mass spectrometry in materials research. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1991. Vol. 5. No. 4. P. 175–187. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290050408>
12. Drowart J., Chatillon C., Hastie J. et al. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2005. Vol. 77. No. 4. P. 683–737. <https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
13. Jacobson N.S., Colle J.-Y., Stolyarova V. et al. Knudsen effusion mass spectrometry: Current and future approaches. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2024. Vol. 38. No. 14. Art. E9744. <https://doi.org/10.1002/rcm.9744>
14. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. Experimental phase diagram determination and thermodynamic assessment of the La₂O₃–SrO system. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. No. 9. P. 2209–2222. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00432-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00432-3)
15. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S. et al. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA. *Prog. Nucl. Energy*. 2010. Vol. 52. No. 1. P. 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>
16. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications. <http://thermodata.online.fr/nuclea.html>
17. Lopato L.M. Highly refractory oxide systems containing oxides of rare-earth elements. *Ceramurg. Int.* 1976. Vol. 2. No. 1. P. 18–32. [https://doi.org/10.1016/0390-5519\(76\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0390-5519(76)90004-1)
18. Казенас Е.К. *Термодинамика испарения двойных оксидов*. М.: Наука, 2004.
19. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. *Термодинамика испарения оксидов*. М.: ЛКИ, 2008.
20. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. М.: Наука, 1981. Т. III. Кн. 2.
21. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G. et al. Vaporization and thermodynamic properties of the SrO–Al₂O₃ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2022. Vol. 36. No. 12. Art. E9298. <https://doi.org/10.1002/RCM.9298>
22. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Селютин А.А. и др. Испарение и термодинамические свойства керамики на основе системы SrO–Al₂O₃. *ЖХХ*. 2022. Т. 67. № 12. С. 1866–1873. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601110>
23. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. et al. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of SrO–Al₂O₃ melts at high temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2023. Vol. 37. No. 5. Art. E9459. <https://doi.org/10.1002/RCM.9459>

24. Тюрина Н.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М. и др. Парообразование и термодинамические свойства системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 1. С. 47–59. <https://doi.org/10.31857/S0132665122600510>
25. Redlich O., Kister A.T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.* 1948. Vol. 40. No. 2. P. 345–348. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
26. Barker J.A. Cooperative orientation effects in solutions. *J. Chem. Phys.* 1952. Vol. 20. No. 10. P. 1526–1532. <https://doi.org/10.1063/1.1700209>
27. Шилов А.Л., Ворожцов В.А., Столярова В.Л. и др. Высокотемпературное описание керамики на основе многокомпонентных систем $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2(\text{HfO}_2)\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *ЖНХ*. 2025. Т. 70. № 12. С. 1894–1904. <https://doi.org/10.7868/S3034560X25120226>
28. Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ с привлечением базы данных NUCLEA. *ЖНХ*. 2024. Т. 69. № 3. С. 433–447. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030176>
29. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al. Gas-phase ion and neutral thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. Vol. 17. Suppl. 1. P. 861.
30. Столярова В.Л. *Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов*. СПб: СПбГУ, 2025.
31. Saunders N., Miodownik A.P. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Oxford: Pergamon Materials Series, 1998.
32. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. *Computational thermodynamics: The Calphad method*. New York: Cambridge University Press, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
33. Paule R.C., Mandel J. Analysis of interlaboratory measurements on the vapor pressure of cadmium and silver. *Pure Appl. Chem.* 1972. Vol. 31. No. 3. P. 395–432. <https://doi.org/10.1351/pac197231030395>
34. Mann J.B. Ionization cross sections of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals. *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. No. 5. P. 1646–1651. <https://doi.org/10.1063/1.1840917>

REFERENCES

1. Dąbrowa J., Olszewska A., Falkenstein A. et al. An innovative approach to design SOFC air electrode materials: High entropy $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) perovskites synthesized by the sol-gel method. *J. Mater. Chem. (A)*. 2020. Vol. 8. No. 46. P. 24455–24468. <https://doi.org/10.1039/d0ta06356h>
2. Wan Z., Lv J., Zhang Y. Sr^{2+} -doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ high-entropy perovskite oxides as supercapacitor electrodes. *Ionics*. 2025. Vol. 31. No. 4. P. 3671–3682. <https://doi.org/10.1007/s11581-025-06150-2>
3. Geny J., Meen J.K., Elthon D. Phase equilibria of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$ system at 950°C and 10 kbar. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. No. 12. P. 3083–3089. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08080.x>
4. Petrov R., Reshetnikov S., Ivanova Y. Study of the oxidative methane coupling over $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ catalyst: Experiment and kinetic modeling. *Fuel Process. Technol.* 2021. Vol. 213. Art. 106667. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106667>
5. Bork A.H., Povoden-Karadeniz E., Rupp J.L.M. Modeling thermochemical solar-to-fuel conversion: CALPHAD for thermodynamic assessment studies of perovskites, exemplified for $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7. No. 1. Art. 1601086. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601086>
6. Betti L.A., Bosetti A., Malavasi L. High-entropy perovskite oxides for thermochemical solar fuel production. *Energy Technol.* 2025. Vol. 13. No. 3. Art. 2401199. <https://doi.org/10.1002/ente.202401199>
7. Stolyarova V.L., Vasileva I.I., Vorozhtcov V.A. et al. Prospects for the development of materials based on high-entropy oxides, carbides, and oxycarbides stable at high temperatures. *Russ. Chem. Rev.* 2025. Vol. 94. No. 2. Art. RCR5156. <https://doi.org/10.59761/RCR5156>
8. Chen Y., Li R., Zhang Y. et al. Preparation and dielectric properties of lead-free perovskite-structured high-entropy ceramics of $(\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.25})(\text{Ti}_{0.5}\text{Me}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Sn, Zr, Hf}$) via doping at both A and B sites. *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. No. 1. P. 1038–1047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.079>
9. Wu X., Li W., Huang Z. et al. Dielectric and third-order nonlinear optical properties of high-entropy perovskite oxides $(\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.2})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ($x = 0\sim 0.5$). *Ceram. Int.* 2025. Vol. 51. No. 20. Pt B. P. 32090–32099. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.04.398>
10. Duan X., He P., Hu S. et al. Recent advances in ablation studies of ultra-high temperature thermal protection coatings containing hafnia, zirconia, and rare earth oxides. *Ceram. Int.* 2025. Vol. 51. No. 28. Pt A. P. 55801–55819. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.09.408>

11. Hilpert K. High temperature mass spectrometry in materials research. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1991. Vol. 5. No. 4. P. 175–187. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290050408>
12. Drowart J., Chatillon C., Hastie J. et al. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2005. Vol. 77. No. 4. P. 683–737. <https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
13. Jacobson N.S., Colle J.-Y., Stolyarova V. et al. Knudsen effusion mass spectrometry: Current and future approaches. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2024. Vol. 38. No. 14. Art. E9744. <https://doi.org/10.1002/rcm.9744>
14. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. Experimental phase diagram determination and thermodynamic assessment of the La₂O₃–SrO system. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. No. 9. P. 2209–2222. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00432-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00432-3)
15. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S. et al. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA. *Prog. Nucl. Energy.* 2010. Vol. 52. No. 1. P. 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>
16. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications. <http://thermodata.online.fr/nuclea.html>
17. Lopato L.M. Highly refractory oxide systems containing oxides of rare-earth elements. *Ceramurg. Int.* 1976. Vol. 2. No. 1. P. 18–32. [https://doi.org/10.1016/0390-5519\(76\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0390-5519(76)90004-1)
18. Kazenas E.K. *Termodinamika ispareniya dvoynykh oksidov* [Thermodynamics of evaporation of binary oxides]. Moscow: Nauka, 2004. (In Russ.)
19. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Termodinamika ispareniya oksidov* [Thermodynamics of evaporation of oxides]. Moscow: LKI, 2008. (In Russ.)
20. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A. et al. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv* [Thermodynamic properties of individual substances]. Moscow: Nauka, 1981. Vol. 3. Book 2. (In Russ.)
21. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G. et al. Vaporization and thermodynamic properties of the SrO–Al₂O₃ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2022. Vol. 36. No. 12. Art. E9298. <https://doi.org/10.1002/RCM.9298>
22. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Selyutin A.A. et al. Vaporization and thermodynamic properties of SrO–Al₂O₃ ceramics at high temperatures. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. No. 12. P. 2077–2083. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601428>
23. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. et al. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of SrO–Al₂O₃ melts at high temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2023. Vol. 37. No. 5. Art. E9459. <https://doi.org/10.1002/RCM.9459>
24. Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M. et al. Vaporization and the thermodynamic properties of the SrO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Glass Phys. Chem.* 2023. Vol. 49. No. 1. P. 41–49. <https://doi.org/10.1134/S1087659622600909>
25. Redlich O., Kister A.T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.* 1948. Vol. 40. No. 2. P. 345–348. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
26. Barker J.A. Cooperative orientation effects in solutions. *J. Chem. Phys.* 1952. Vol. 20. No. 10. P. 1526–1532. <https://doi.org/10.1063/1.1700209>
27. Shilov A.L., Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L. et al. High-temperature description of ceramics based on the SrO–La₂O₃–TiO₂–ZrO₂(HfO₂)–Fe₂O₃ multicomponent systems. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2025. Vol. 70. No. 12. P. 2066–2076. <https://doi.org/10.1134/S0036023625603897>
28. Vorozhtcov V.A., Almjashv V.I., Stolyarova V.L. Modeling of phase equilibria in the La₂O₃–SrO–ZrO₂ system using the NUCLEA database. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2024. Vol. 69. No. 3. P. 420–433. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602957>
29. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al. Gas-phase ion and neutral thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. Vol. 17. Suppl. 1. P. 861.
30. Stolyarova V.L. *Vysokotemperaturnaya khimiya oksidnykh sistem i materialov* [High-temperature chemistry of oxide systems and materials]. St. Petersburg: SPBGU, 2025. (In Russ.)
31. Saunders N., Miodownik A.P. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Oxford: Pergamon Materials Series, 1998.
32. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. *Computational thermodynamics: The Calphad method*. New York: Cambridge University Press, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
33. Paule R.C., Mandel J. Analysis of interlaboratory measurements on the vapor pressure of cadmium and silver. *Pure Appl. Chem.* 1972. Vol. 31. No. 3. P. 395–432. <https://doi.org/10.1351/pac197231030395>
34. Mann J.B. Ionization cross sections of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals. *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. No. 5. P. 1646–1651. <https://doi.org/10.1063/1.1840917>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Шилов Андрей Леонидович – канд. хим. наук, вед. науч. сотр.,
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-
Петербург, Российская Федерация
E-mail: naskalinen@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2386-9759>

Столярова Валентина Леонидовна – д-р хим. наук, акад. РАН,
проф., проф. каф. общей и неорганической химии, Санкт-
Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Российская Федерация
E-mail: v.stolyarova@spbu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

Ворожцов Виктор Алексеевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-
Петербург, Российская Федерация
E-mail: v.vorozhkov@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6931-1865>

Лопатин Сергей Игоревич – д-р хим. наук, проф., вед. науч. сотр.,
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Пе-
тербург, Российская Федерация
E-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

Сильников Никита Михайлович – д-р техн. наук, доц. высшей
школы техносферной безопасности, Санкт-Петербургский поли-
технический университет Петра Великого, Санкт-Петербург,
Российская Федерация
E-mail: Silnik@bk.ru
<https://orcid.org/0009-0009-9617-653X>

Федорова Анна Викторовна – канд. хим. наук, доц. кафедры
общей и неорганической химии, Санкт-Петербургский государ-
ственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: a.v.fedorova@spbu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8242-5608>

Альмяшев Вячеслав Исаакович – канд. хим. наук, нач. отдела
тяжелых аварий, Научно-исследовательский технологический
институт им. А.П. Александрова, Сосновы Бор, Российская
Федерация
E-mail: vac@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7376-2263>

Поступила в редакцию 10.06.2026

После доработки 07.07.2026

Принята к публикации 15.07.2026

ABOUT THE AUTHORS

Shilov, Andrey L. – Ph.D. (Chemistry), Head Scientist Researcher,
Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov,
St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: naskalinen@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2386-9759>

Stolyarova, Valentina L. – Dr. Sci. (Chemistry), Academician of
the RAS, Professor, Professor at the Department of General and
Inorganic Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg,
Russian Federation
E-mail: v.stolyarova@spbu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

Vorozhtcov, Viktor A. – Ph.D. (Chemistry), Senior Research Officer,
Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov,
St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: v.vorozhkov@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6931-1865>

Lopatin, Sergey I. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head Scientist
Researcher, Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Greben-
shchikov, St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

Silnikov, Nikita M. – Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor at
the Higher School of Technosphere Safety, Peter the Great St. Pe-
tersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: Silnik@bk.ru
<https://orcid.org/0009-0009-9617-653X>

Fedorova, Anna V. – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor at the
Department of General and Inorganic Chemistry, St. Petersburg
State University, St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: a.v.fedorova@spbu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8242-5608>

Almjashev, Vyacheslav I. – Ph.D. (Chemistry), Head of Severe
Accident Research Division, A.P. Alexandrov Research Institute
of Technology, Sosnovy Bor, Russian Federation
E-mail: vac@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7376-2263>

Received June 10, 2026

Revised July 07, 2026

Accepted July 15, 2026